M. med. 254 R

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

<36626408260010
<36626408260010
S.

Bayer. Staatsbibliothek

M. med. 254 h

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

54 BG

Handbuch

der

pharmaceutischen

Chemie

von

J. W. Doebereiner.

Mit 1 Kupfer.

Leipzig und Basel,
bei Heinrich August Rottmann.
1831.

233. D

THEORIE UND PRAXIS

der

pharmaceutiſch - chemiſchen Arbeiten,

oder

Darſtellung der Bereitungsmethoden

der wichtigſten pharmaceutiſch - chemiſchen

PRAEPARATE,

nach den neueſten Erfahrungen

und rückſichtlich ihrer Brauchbarkeit und Vorzüglichkeit

geprüft;

von

D. *CHRISTIAN FRIEDRICH BUCHOLZ.*

Dritte von J. W. Doebereiner gänzlich
umgearbeitete Auflage

mit 1 Kupfer.

LEIPZIG UND BASEL,

BEI HEINRICH AUGUST ROTTMANN.

1831.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Der

hochlöblichen

medicinischen Facultät

zu Rostock

aus

Dankbarkeit und Ehrfurcht

gewidmet

von

J. W. Doebereiner.

Vorwort.

Ich übergebe hiermit den jungen Pharmaceuten die von mir besorgte dritte Auflage von *Bucholz's* Theorie und Praxis der pharmaceutisch-chemischen Arbeiten, mit der Bitte, daſs man die ganz veränderte Form und den so sehr vermehrten Inhalt des Buches als Forderungen der Zeit und der Wissenschaft, die gedrängte Kürze aber, in welcher viele einzelne Gegenstände abgehandelt sind, als eine Bedingung des Herrn Verlegers betrachten möge.

Ich werde mich freuen, wenn die gelehrtesten Männer vom Fache, wie *Brandes, Buchner, Bucholz* d. S., *Duflos*, *Dulk*, *Ficinus*, *Geiger*, *Göbel*, *Hermbstädt*, *Kühn*, *Liebig*, *Martius*, *Meissner*, *Mitscherlich* d. j., *Rumpf*, *Schweigger-Seidel*, *Staberöh*, *Trommsdorff*, *Vogel*, *Wackenroder*, *Zeise* u. A., welche an Deutschlands groſser Schule der pharmaceutischen Chemie

als ausgezeichnete Lehrer thätig ſind, Gelegenheit nehmen wollen, ihr Urtheil über den Werth und die Mängel meiner Arbeit ſo offen und wahr auszuſprechen, wie ſie als Naturforſcher, die nur der Wahrheit angehören, ſelbſt ſind. — Man berückſichtige dabei, daſs mir das Amt obliegt, für die *geſammte* Chemie lehrend, forſchend, prüfend, fördernd u. ſ. w. thätig zu ſeyn, und daſs ich daher jedem einzelnen Zweige der angewandten Chemie nur kleine Theile meiner Zeit widmen kann.

Genehmige jeder verdiente Mann die Verſicherung meiner Hochachtung und Verehrung, und jeder freundliche Leſer meine beſten Wünſche.

Jena am 7 Februar 1831.

J. W. Doebereiner.

I n h a l t.

Erster Abschnitt.

Von den einfachen Stoffen, welche Gegenstände der pharmaceutischen Chemie sind. Seite 1

Erste Abtheilung.

Von den Metalloiden oder nichtmetallischen Stoffen 6

I. Sauerstoff. *Oxygenium* - - - - - 6
II. Wasserstoff. *Hydrogenium* - - - - - 11
III. Stickstoff. *Azotum. Nitrogenium* - - - 15
IV. Kohlenstoff und Kohle. *Carboneum* - - - 18
V. Chlor. *Chlorium* - - - - - - 20
VI. Brom. *Bromium* - - - - - - 25
VII. Jod. *Jodium* - - - - - - 27
VIII. Schwefel. *Sulphur* - - - - - 30
IX. Phosphor. *Phosphorus* - - - - - 33
X und XI. Bor und Silicium - - - - 38

Zweite Abtheilung.

Von den metallischen Stoffen - - - - - 39

I. Kalium. *Kalium* - - - - - - 39
II. Natrium. *Natrium* - - - - - - 41
III. Baryum. *Barium* - - - - - - 41
IV. Calcium. *Calcium* - - - - - - 42
V. Magnium. *Magnium* - - - - - - 42
VI. Alumium. *Alumium* - - - - - - 43
VII. Eisen. *Ferrum* - - - - - - - 44
VIII. Mangan. *Manganum* - - - - - 47
IX. Zink. *Zincum* - - - - - - - 48
X. Kadmium. *Cadmium* - - - - - - 51
XI. Zinn. *Stannum* - - - - - - - 53

XII. Kupfer. *Cuprum* - - - - - - Seile 55
XIII. Antimon. *Antimonium. Stibium* - - - 58
XIV. Wismuth. *Bismuthum* - - - - - - 61
XV. Arſenik. *Arſenicum* - - - - - - 63
XVI. Blei. *Plumbum* - - - - - - 65
XVII. Queckſilber. *Hydrargyrum* - - - - 66
XVIII. Silber. *Argentum* - - - - - - 69
XIX. Gold. *Aurum* - - - - - - - - 73
XX. Platin. *Platinum* - - - - - - - 75

Zweiter Abſchnitt.

Von den Verbindungen des Sauerſtoffs mit den übrigen einfachen Stoffen. Oxyde. - - 78

Erſte Abtheilung.

Von den Oxyden der nichtmetalliſchen Stoffe 78

I. Sauerſtoff und Waſſerſtoff.
Waſſer. *Aqua* - - - - - - - - 78

II. Sauerſtoff und Stickſtoff
a) Atmoſphäriſche Luft. *Aër atmoſphaericus* 96
b) Salpeterſäure. *Acidum nitricum* - - 100
Gelbe oder rothe rauchende Salpeterſäure 106
Salpetrige Säure - - - - - - 106
Stickſtoffoxydgas - - - - - - 106
Stickſtoffoxydulgas - - - - - - 107

III. Sauerſtoff und Kohlenſtoff
Kohlenſäure. *Acidum carbonicum* - - 108

IV. Sauerſtoff und Chlor, Brom, Jod
Chlorſäure. Bromſäure. Jodſäure - - - 115

V. Sauerſtoff und Schwefel
a) Schwefelige Säure. *Acidum ſulphuroſum* 116
b) Schwefelſäure. *Acidum ſulphuricum* 118

VI. Sauerſtoff und Phosphor
Phosphorſäure. *Acidum phosphoricum* - - 125

VII. Sauerſtoff und Bor.
Borſäure. *Acidum boricum* - - - - - 134

VIII. Sauerſtoff und Silicium
Kieſelſäure. *Acidum ſilicicum* - - - 136

Zweite Abtheilung.

Von den Oxyden der metallischen Stoffe. Seite 137
I. Sauerstoff und Kalium
a) Kali. *Kali* - - - - - - - 137
b) Kalihydrat. *Kali hydratum* s. *Hydras kalicus* 137
II. Sauerstoff und Natrium
a) Natron. *Natrum* - - - - - - 145
b) Natronhydrat. *Natrum hydratum.* - - 145
III. Sauerstoff und Baryum
Baria oder Baryt. *Baria* s. *Baryta* - - 147
IV. Sauerstoff und Calcium
Kalk. *Calcia* s. *Calcaria* - - - - - 150
V. Sauerstoff und Magnium
Magnesia oder Bittererde. *Magnesia* - - 153
VI. Sauerstoff und Alumium
Alaunerde. *Alumina* - - - - - 155
VII. Sauerstoff und Eisen
a) Eisenoxydul. *Ferrum oxydulatum nigrum* 156
b) Eisenoxyd. *Ferrum oxydatum fuscum* 159
VIII. Sauerstoff und Mangan
Manganhyperoxyd. *Manganum hyperoxydatum* - - - - - - 162
IX. Sauerstoff und Zink
Zinkoxyd. *Zincum oxydatum* - - - 163
X. Sauerstoff und Kadmium
Kadmiumoxyd. *Cadmium oxydatum* - - 166
XI. Sauerstoff und Zinn
Zinnoxyd. *Stannum oxydatum* - - - 166
XII. Sauerstoff und Kupfer
Kupferoxyd. *Cuprum oxydatum* - - 166
XIII. Sauerstoff und Antimon
Antimonoxyde - - - - - - - 167
a) Antimonoxyd. *Stibium oxydatum* - - 167
b) Antimonige Säure und Antimonsäure. *Acidum stibiosum et stibicum* - - - 170
XIV. Sauerstoff und Wismuth
Wismuthoxyd. *Bismuthum oxydatum* - 173
XV. Sauerstoff und Arsenik
Arsenige Säure und Arseniksäure. *Acidum arsenicosum et arsenicicum* - - - 173

XVI. Sauerſtoff und Blei
Bleioxyde. *Plumbum oxydatum* - Seite 174
a) Bleioxyd. *Plumbum oxydatum citrinum.* 175
b) Bleihyperoxydul. *Plumbum hyperoxydulatum* - - - - - - - 176
c) Bleihyperoxyd. *Plumbum hyperoxydatum* 177
XVII. Sauerſtoff und Queckſilber
Queckſilberoxyde. *Hydrargyrum oxydatum* 178
a) Queckſilberoxydul. *Hydrargyrum oxydulatum* - - - - - - - 178
b) Rothes Queckſilberoxyd. *Hydrargyrum rubrum oxydatum.* - - - - - 180
XVIII. Sauerſtoff und Silber
Silberoxyd. *Argentum oxydatum* - - 184
XIX. Sauerſtoff und Gold
Goldoxyd. *Aurum oxydatum* - - - 185
XX. Sauerſtoff und Platin
a) Platinoxyd. *Platinum oxydatum* - 187
b) Platinkohle, Platinſchwarz, Platinmohr. *Platinatrum* - - - - - - 187

Dritter Abſchnitt.

Von den Verbindungen des Waſſerſtoff's mit den einfachen Stoffen. Hydroide. - - - 190
I. Waſſerſtoff und Stickſtoff
a) Ammoniak. *Ammoniacum.* - - - 190
b) Ammonium. *Ammonium.* - - - 199
II. Waſſerſtoff und Kohlenſtoff
Kohlenwaſſerſtoffe. *Hydrocarbureta* - - 200
a) Oelbildendes Gas. *Hydrogenium percarbonatum* - - - - - - - 202
b) Aether. *Aether* - - - - - - - 203
Sauerſtoffaether - - - - - - 212
c) Alkohol. *Alcohol* - - - - - - 214
Jodtinctur - - - - - - - 228
Weinſchwefelſäure - - - - - 229
Kalitinktur - - - - - - - - 230
Weinige Ammoniakflüſſigkeit - - - 231
Aetherweingeiſt - - - - - - - 231
Alkoholate - - - - - - - - 232
d) Alkaloide. *Alcaloida* - - - - - - 238

III. Wasserstoff und Chlor
Salzsäure. *Acidum muriaticum* - - Seite 239
IV. Wasserstoff und Brom
Bromwasserstoffsäure. *Acidum hydrobromicum* - - - - - - - - - 247
V. Wasserstoff und Jod.
Jodwasserstoffsäure. *Acidum hydriodicum* - 248
VI. Wasserstoff und Schwefel
a) Hydrothionsäure. *Acidum hydrothionicum* 251
b) Geschwefelte Hydrothionsäure. *Acidum hydrothionicum sulphuratum* - - - 257

Vierter Abschnitt.

Von den Verbindungen des Stickstoffs und Kohlenstoffs mit den einfachen Stoffen. Azotide und Carbonide. - - - - - - - 258

I. Stickstoff und Kohlenstoff
a) Thierische Kohle. *Carbo animalis* - - 258
Gebrannte Schwämme - - - - 261
b) Cyan. *Cyanogenium* - - - - - 262
c) Cyanige Säure. *Acidum cyanosum* - - 264
Harnstoff - - - - - - - - - 265
Knallsäure - - - - - - - - - 266
Cyansäure. *Acidum cyanicum* - - - 267
Kohlenstickstoffsäure. *Acidum anthrazothicum seu nitroxanthicum* - - - 267
d) Cyanwasserstoffsäure. *Acidum hydrocyanicum* - - - - - - - - - 268
e) Chlor-, Brom- und Jodcyan - - - 283
f) Schwefelcyan und Schwefelblausäure. *Acidum sulfocyanicum* - - - - - 284
g) Cyanammonium. *Cyanuretum Ammonii* - 286
h) Cyanquecksilber. *Cyanetum Hydrargyri* - 287
i) Eisencyan und Eisenblausäure. *Acidum ferrocyanicum* - - - - - - - 289
Rothe Eisenblausäure - - - - - 292
k) Eisencyan-Kalium. *Cyanuretum Ferri et Kalii* - - - - - - - - - - 292
l) Eisencyan-Eisen. *Cyanureto-Cyanetum Ferri* - - - - - - - - - 295

II. Stickstoff und Chlor, Jod u. s. w.
Knallsalzzeuger - - - - - Seite 298
III. Kohlenstoff und Chlor, Brom und Jod
1) Haloidkampfer - - - - - - - 298
2) Phosgensäure - - - - - - - 299
3) Haloidäther - - - - - - - - 300
a) Chloräther. *Chloretum Hydrogenii percarbonati* - - - - - - - 300
Chlorätherweingeist - - - - 302
b) Brom- und Jodäther - - - - - 303
c) Chlorwasserstoffäther. *Aether hydrochloricus* 303
d) Bromwasserstoffäther. *Aether hydrobromicus* 308
e) Jodwasserstoffäther. *Aether hydriodicus* 309
IV. Kohlenstoff und Schwefel.
Schwefelkohlenstoff. *Sulphuretum Carbonei* 310
V. Kohlenstoff und Metalle - - - - - 313

Fünfter Abschnitt.

Von den Verbindungen der 3 Salzzeuger mit den Metalloiden und Metallen. - - - 314
a) Von den Halometalloiden - - 314
b) Von den Chlormetallen - - - 315
I. Chlor und Kalium
Chlorkalium. *Chloretum Kalii* - - - 315
II. Chlor und Natrium
Chlornatrium. *Chloretum Natrii* - - - 317
III. Chlor und Baryum
Chlorbaryum. *Chloretum Barii* - - - 319
IV. Chlor und Calcium
Chlorcalcium. *Chloretum Calcii* - - - 325
V. Chlor und Magnesium
Chlormagnesium. *Chloretum Magnesii* - - 327
VI. Chlor und Alumium
Chloralumium. *Chloretum Alumii* - - 328
VII. Chlor und Eisen
a) Eisenchlorür. *Chloretum Ferri* - - 328
b) Eisenchlorid. *Sesquichloretum Ferri* - 330
Eisenhaltiger Aetherweingeist - - 333

VIII. Chlor und Mangan, Zink u. ſ. w. - - Seite 334

IX. Chlor und Antimon
a) Antimonchlorid. *Chloretum Stibii* - - 335
b) Baſiſches Antimonchlorid - - - - 339
Antimonſuperchlorid - - - - 340

X. Chlor und Wismuth, Arſenik
Wismuth - und Arſenikchlorid - - - 340

XI. Chlor und Blei, Silber
Blei - und Silberchlorid - - - - - 341

XII. Chlor und Queckſilber
a) Queckſilberchlorür. *Chloretum Hydrargyri* 341
b) Queckſilberchlorid. *Bichloretum Hydrargyri* 348

XIII. Chlor und Gold
a) Goldchlorid. *Chloretum Auri* - - - 352
b) Natriumgoldchlorid. *Chloretum Auri cum Chloreto Natrii* - - - - - 355

XIV. Chlor und Platin
Platinchlorid und Platinchlorür - - - 357

XV. Chlor und Ammonium
Chlorammonium. *Chloretum Ammonii* - 357
1) Ammoniumeiſenchlorid. *Chloretum Ammonii cum Sesquichloreto Ferri* - 361
2) Baſiſches Ammoniumqueckſilberchlorid 363

c) Von den Chlormetalloxyden - - 365

Chlor und Alkalimetalloxyde.
Javelliſche Lauge, Chlorkalk - - - - 365

d) Von den Jodmetallen - - - - 368

I. Jod und Kalium
Jodkalium. *Jodetum Kalii* - - - - 368

II. Jod und andere Metalle
1) Jodeiſen. *Jodetum Ferri* - - - - 373
2) Jodqueckſilber. *Jodetum Hydrargyri* - 373
3) Jodammonium. *Jodetum Ammonii* - - 374

e) Von den Brommetallen - - - 375

I. Brom und Kalium
Bromkalium. *Brometum Kalii* - - - 375

II. Brom und Queckſilber
Bromqueckſilber. *Brometum Hydrargyri* - 376

Sechster Abschnitt.

Von den Verbindungen des Schwefels mit Metallen. Sulphide - - - - - Seite 376

I. Schwefel und Kalium
Schwefelkalium. *Sulphuretum Kalii* - - 377
Gefällter Schwefel. *Sulphur praecipitatum* 386
Schwefelnatrium - - - - - - 388

II. Schwefel und Calcium
Schwefelcalcium. *Sulphuretum Calcii* - - 388
Schwefelbaryum - - - - - - 391
Schwefelmagnesium - - - - - - 391

III. Schwefel und Eisen
Schwefeleisen. *Sulphuretum Ferri* - - 391

IV. Schwefel und andere Erzmetalle
Schwefelmangan - - - - - - 393
Schwefelzink - - - - - - - 394
Schwefelkadmium - - - - - - 394
Schwefelzinn - - - - - - - 394
Schwefelkupfer - - - - - - - 394

V. Schwefel und Antimon
Schwefelantimon. *Sulphuretum Stibii* - - 395
a) Schwarzes Schwefelantimon. *Sulphuretum Stibii nigrum* - - - - - 395
b) Gefälltes Schwefelantimon. *Sulphuretum Stibii praecipitatum* - - - - - 397
c) Zweites und drittes Schwefelantimon. *Persulphuretum Stibii* - - - - - 407
Antimonschwefeliges Schwefelnatrium - 414
Antimonschwefeliges Schwefelcalcium - 415
d) Antimoncrocus. *Oxysulphuretum Stibii* 416

VI. Schwefel und Wismuth - - - - - -
Schwefelwismuth. *Sulphuretum Bismuthi* 417

VII. Schwefel und Arsenik
Schwefelarsenik. *Sulphuretum Arsenici* - 417

VIII. Schwefel und Blei
Schwefelblei. *Sulphuretum Plumbi* - - 418

IX. Schwefel und Queckſilber Seite
Schwefelqueckſilber. *Sulphuretum Hydrargyri* 419
Queckſilbermohr - - - - - 419
Schwarzes und rothes Schwefelqueckſilber 419
Mercurialiſcher Spieſsglanzmohr - - 423
X. Schwefel und Silber, Gold, Platin.
1) Schwefelſilber. *Sulphuretum Argenti* - 424
2) Schwefelgold. *Sulphuretum Auri* - - 424
3) Schwefelplatin. *Sulphuretum Platini* - 424
XI. Schwefel und Ammonium
a) Erſtes Schwefelammonium. *Sulphuretum Ammonii* - - - - - - - 424
b) Zweites Schwefelammonium. *Biſulphuretum Ammonii* - - - - - - 425
c) Hydrothionſchwefelammonium. *Sulphuretum Ammonii cum Sulphureto Hydrogenii* 427
XII. Schwefel und Kohlenwaſſerſtoff
Schwefelkohlenwaſſerſtoff. *Sulphuretum Hydrogenii carbonati* - - - - - - 429

Siebenter Abſchnitt.

Von den officinellen ſauren und baſiſchen Oxyden der organiſchen Körper - - - - 431

Erſte Abtheilung.

Von den organiſchen Pflanzenſäuren.
I. Oxalſäure. *Acidum oxalicum* - - - - 432
II. Ameiſenſäure. *Acidum formicicum* - - - 436
III. Bernſteinſäure. *Acidum ſuccinicum* - - 439
IV. Eſſigſäure. *Acidum aceticum* - - - - 443
Holzeſſigſäure - - - - - - - 455
V. Aepfelſäure. *Acidum malicum* - - - - 457
VI. Citronenſäure. *Acidum citricum* - - - 460
VII. Weinſteinſäure. *Acidum tartaricum* - - 463
Traubenſäure - - - - - - - - 474
Brenzliche Weinſteinſäure. *Acidum pyrotartaricum* - - - - - - - 475
VIII. Benzoeſäure. *Acidum benzoicum* - - - 476
Hippurſäure - - - - - - - - 482

IX. Gallusſäure und Gerbeſäure. *Acidum gallicum et tannicum* - - - - - - Seite 483
X. Chinaſäure. *Acidum kinicum* - - - - 486
XI. Mohnſäure. *Acidum papavericum* - - - 488
XII. Gallertſäure. *Acidum pecticum* - - - 489
XIII. Harzſäuren. Jalappen - und Guajakharz - 492
XIV. Olein -, Margarin - und Stearinſäure - - 496
Saure Seiſe. *Sapo acidus* - - - - - 499
Flüchtige oder aetheriſche Fettſäuren - - 499
Glycerin - - - - - - - - - 499

Zweite Abtheilung.

Von den organiſchen Salzbaſen - - - 500
I. Morphin. *Morphium* - - - - - - - 500
Narcotin oder Opian - - - - - - 506
II. Brucin. *Bruceum, Brucinum* - - - - 506
III. Strychnin. *Strychnium* - - - - - 508
IV. Cinchonin und Chinin. *Cinchonium et Chinium* 513
V. Emetin. *Emetina, Emetium, Emetinum* - 520
Violin - - - - - - - - - 523
Veratrin - - - - - - - - - 523
VI. Caffein. *Ceffeum* - - - - - - - 524
Problematiſche Salzbaſen - - - - - 526
Nicotin - - - - - - - - - 527

Achter Abſchnitt.

Von den officinellen Verbindungen der Sauerſtoffſäuren mit Sauerſtoffbaſen. Sauerſtoffſalze. 529

Erſte Abtheilung.

Von den Sauerſtoffſalzen mit alkaliſcher und alkaliſch - erdiger Baſis.
I. Sauerſtoffſäuren und Kali.
1) Salpeterſaures Kali. *Kali nitricum* - - 531
2) Kohlenſaures Kali - - - - - - - 536
a) Halbkohlenſaures Kali. *Kali ſubcarbonicum* - - - - - - - - 536

b) Neutrales kohlenſaures Kali. *Kali carbonicum* - - - - - - Seite 541
3) Chlorſaures Kali. *Kali chloricum* - - 544
Jodſaures Kali - - - - - - 548
4) Schwefelſaures Kali - - - - - 548
a) Neutrales ſchwefelſaures Kali. *Kali ſulphuricum* - - - - - - 548
b) Saures ſchwefelſ. Kali. *Kali ſulphuricum acidum* - - - - - - 550
5) Kieſelſaures Kali. *Kali ſilicicum* - - 551
Thonſaures Kali - - - - - 553
Manganſaures Kali - - - - - 553
Saures antimonig- und antimonſaures Kali 554
Arſenigſaures Kali - - - - - 554
Cyanigſaures Kali - - - - - - 554
6) Saures oxalſaures Kali. *Kali oxalicum acidum* - - - - - - - - 554
7) Eſſigſaures Kali. *Kali aceticum* - - 557
8) Weinſteinſaures Kali und Weinſteinſalze - 560
a) Saures weinſteinſ. Kali. *Kali tartaricum acidum* - - - - - - 560
b) Neutrales weinſteinſ. Kali. *Kali tartaricum* - - - - - - - 561
c) Weinſteinſaures Natron-Kali. *Tartarus natronatus* - - - - - - 563
d) Weinſteinſaures Ammoniak-Kali. *Tartarus ammoniatus* - - - - 565
e) Weinſteinſaures Eiſenoxyd-Kali. *Tartarus ferratus* - - - - - 567
f) Weinſteinſaures Antimonoxyd-Kali. *Tartarus ſtibiatus* - - - - - 569
Citronenſaures Kali - - - - 574
Aepfelſaures Kali - - - - 574
Ameiſenſaures, bernſteinſaures u. ſ. w. Kali - - - - - - 574
Gallertſaures Kali - - - - 575
Guajakſaures Kali - - - - 575
II. Sauerſtoffſäuren und Natron.
1) Salpeterſaures Natron. *Natrum nitricum* 575
2) Kohlenſaures Natron - - - - - 576
a) Halbkohlenſaures Natron. *Natrum ſubcarbonicum* - - - - - - 576

b) Neutrales kohlensaures Natron. *Natrum carbonicum* - - - Seite 579
3) Schwefelsaures Natron. *Natrum sulphuricum* - - - - - - - - 583
Saures schwefelsaures Natron. *Natrum sulphuricum acidum* - - - - - 586
4) Phosphorsaures Natron. *Natrum phosphoricum* - - - - - - - 587
Saures phosphorsaures Natron - - - 589
Phosphorsaures Ammoniak - Natron - - 589
5) Borsaures Natron. *Natrum boracicum* - 590
6) Borax - Weinstein. *Tartarus boraxatus* - 591
Kieselsaures Natron - - - - - - 593
7) Essigsaures Natron. *Natrum aceticum* - 593
Harzsaures Natron - - - - - - 595
8) Olein - und margarinsaures Natron: Natronseife. *Sapo natrinus* - - - - - - 595
Seifenspiritus, durchsichtige Seife und Opodeldoc - - - - - - - 600
Mandelseife - - - - - - - - 600
Jalappenseife. *Sapo jalappinus* - - 600
Antimon - oder Spiessglanzseife. *Sapo stibiatus s. antimonialis* - - - - - 600
III. Sauerstoffsäuren und Baria.
1) Salpetersaure Baria. *Baryta nitrica* - 602
2) Kohlensaure Baria. *Baryta carbonica* - 603
3) Schwefelsaure Baria. *Baryta sulphurica* - 604
4) Essigsaure Baria. Baryta acetica - - - 605
IV. Sauerstoffsäuren und Kalk.
1) Kohlensaurer Kalk. *Calcia carbonica* - 605
2) Phosphorsaurer Kalk. *Calcia phosphorica* 608
Oxalsaurer Kalk - - - - - - - 609
Essigsaurer Kalk - - - - - - - 609
Aepfelsaurer Kalk - - - - - - 609
Citronensaurer Kalk - - - - - - 609
Weinsteinsaurer Kalk - - - - - 609
Traubensaurer Kalk - - - - - - 609
V. Sauerstoffsäuren und Magnesia.
1) Kohlensaure Magnesia. *Magnesia carbonica* 609
2) Schwefelsaure Magnesia. *Magnesia sulphurica* - - - - - - - - - - 613
Salpetersaure Magnesia - - - - 616

Phosphorſaure Magneſia - - - Seite 616
Kieſelſaure Magneſia - - - - - 616
Aepfelſaure Magneſia - - - - - 616
Weinſteinſaure Magneſia - - - - 616
Weinſteinſaure Kali-Magneſia - - - 616

Zweite Abtheilung.

Von den Sauerſtoffſalzen mit erdiger und erzmetalliſcher Baſis - - - - - - 616
I. Sauerſtoffſäuren und Alaunerde.
a) Schwefelſaure Alaunerde. *Alumina ſulphurica* - - - - - - - 616
b) Alaun. *Alumen* - - - - - 617
Natron-Alaun - - - - - - 619
II. Sauerſtoffſäuren und Eiſenoxydul.
1) Kohlenſaures Eiſenoxydul. *Ferrum carbonicum oxydulatum* - - - - - 620
2) Schwefelſaures Eiſenoxydul. *Ferrum ſulphuricum oxydulatum* - - - - 622
Eſſigſaures Eiſenoxydul. *Ferrum aceticum oxydulatum* - - - - - - - 624
III. Sauerſtoffſäuren und Eiſenoxyd.
1) Schwefelſaures Eiſenoxyd. *Ferrum ſulphuricum oxydatum* - - - - - - 625
2) Eſſigſaures Eiſenoxyd. *Ferrum aceticum oxydatum* - - - - - - - - 625
3) Aepfelſaures Eiſenoxyd. *Ferrum malicum oxydatum* - - - - - - - 627
IV. Sauerſtoffſäuren und Manganoxyd.
Manganſauerſtoffſalze - - - - - - 629
V. Sauerſtoffſäuren und Zinkoxyd.
1) Kohlenſaures Zinkoxyd. *Zincum carbonicum oxydatum* - - - - - - - 630
2) Schwefelſaures Zinkoxyd. *Zincum ſulphuricum* - - - - - - - - - 630
3) Eſſigſaures Zinkoxyd. *Zincum aceticum* 633
Oleinſaures Zinkoxyd. *Zincum oleacicum* 634
Kadmiumſauerſtoffſalze - - - - 634
Zinnſauerſtoffſalze - - - - - 634
Antimonſauerſtoffſalze - - - - 634

VI. Sauerstoffsäuren und Kupferoxyd
1) Salpetersaures Kupferoxyd. *Cuprum nitricum oxydatum* - - - - - Seite 634
2) Kohlensaures Kupferoxyd. *Cuprum carbonicum* - - - - - - - - - 635
3) Schwefelsaures Kupferoxyd. *Cuprum sulphuricum* - - - - - - - - 635
Schwefelsaures Ammoniak - Kupfer. *Cuprum sulphurico - ammoniatum* - 637
Arsenigsaures Kupferoxyd - - - - - 639
4) Essigsaures Kupferoxyd. *Cuprum aceticum* 639
Basische essigsaure Kupfersalze . - - - 640
Arsenigessigsaures Kupferoxyd - - - 641
VII. Sauerstoffsäuren und Wismuthoxyd.
a) Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd. *Bismuthum nitricum* - - - - 642
b) Niedergeschlagenes salpetersaures Wismuth. *Bismuthum nitricum praecipitatum* - - - - - - - - 642
Kohlensaures Wismuthoxyd - - - 644
VIII. Sauerstoffsäuren und Bleioxyd.
1) Salpetersaures Bleioxyd. *Plumbum nitricum* - - - - - - - - - 644
2) Kohlensaures Bleioxyd. *Plumbum carbonicum* - - : - - - - - - 645
Schwefelsaures Bleioxyd - - - - 646
Phosphorsaures Bleioxyd. *Plumbum phosphoricum* - - - - - - - 647
3) Essigsaures Bleioxyd - - - - - - 647
a) Neutrales essigsaures Bleioxyd. *Plumbum aceticum* - - - - - 647
b) Basisches essigsaures Bleioxyd. *Plumbum subaceticum* - - - - - - 650
Ueberbasisches essigsaures Bleioxyd. - 652
Pflanzensaure Bleisalze - - - 652
4) Olein - und margarinsaures Bleioxyd. *Plumbum oleacicum et margaricum* - - - 652
Anderweite Metalloxydpflaster und Metallseifen - - - - - - - 656
IX. Sauerstoffsäuren und Quecksilberoxydul.
1) Salpetersaures Quecksilberoxydul. *Hydrargyrum nitricum oxydulatum* - - - 657

2) Salpeterſaures Queckſilberoxydul - Ammoniak. *Hydrargyrum ammoniato-nitricum oxydulatum* - - - - - - Seite 661
Schwefelſaures Queckſilberoxydul - 665
3) Phosphorſaures Queckſilberoxydul. *Hydrargyrum phosphoricum oxydulatum* - - 665
4) Eſſigſaures Queckſilberoxydul. *Hydrargyrum aceticum oxydulatum* - - - 666
Olein-margarinſaures Queckſilberoxydul 667
X. Sauerſtoffſäuren und Queckſilberoxyd.
1) Salpeterſaures Queckſilberoxyd. *Hydrargyrum nitricum oxydatum* - - - - 668
2) Schwefelſaures Queckſilberoxyd. *Hydrargyrum ſulphuricum oxydatum* - - - 669
Phosphorſaures Queckſilberoxyd - - 670
Eſſigſaures Queckſilberoxyd - - - 671
Knallſaures Queckſilberoxyd - - - 671
XI. Sauerſtoffſäuren und Silberoxyd.
1) Salpeterſaures Silberoxyd. *Argentum nitricum* - - - - - - - - 671
Salpeterſaures Silberoxyd-Ammoniak - 675
Kohlenſaures Silberoxyd - - - - 675
2) Schwefelſaures Silberoxyd. *Argentum ſulphuricum* - - - - - - - 675
Phosphorſaures Silberoxyd - - - 676
Pyrophosphorſaures Silberoxyd - - 677
Eſſigſaures Silberoxyd - - - - 677
Ameiſenſaures Silberoxyd - - - - 677
Knallſaures Silberoxyd - - - - 677
Goldſauerſtoffſalze - - - - - 677
Platinſauerſtoffſalze - - - - - 677

Dritte Abtheilung.

Von den Sauerſtoffſalzen mit ammoniakaliſcher, ätheriſcher und organiſcher Baſis - - 678
I. Sauerſtoffſäuren und Ammoniak.
1) Salpeterſaures Ammoniak. *Ammonium nitricum* - - - - - - - - 678
2) Kohlenſaures Ammoniak. *Ammonium carbonicum* - - - - - - - - 679
Kohlenſaure Ammoniakflüſſigkeit - - 684

Brenzlich - ölige Ammoniakflüssigkeit Seite 685
Halbkohlensaures Ammoniak, wasserleeres 686
Neutrales kohlensaures Ammoniak - - 686
Schwefelsaures Ammoniak - - - 686
Phosphorsaures Ammoniak - - - 686
Goldsaures Ammoniak - - - - 686
3) Bernsteinsaures Ammoniak. *Ammonium succinium* - - - - - - - 687
Neutrales oxalsaures Ammoniak - - 689
4) Essigsaures Ammoniak. *Ammonium aceticum* - - - - - - - - - 689
Olein - margarinsaures Ammoniak - - 691
Gallertsaures Ammoniak - - - - 692
II. Sauerstoffsäuren und organische Salzbasen.
1) Essigsaures Morphin. *Morphium aceticum* 692
2) Salpetersaures Strychnin. *Strychnium nitricum* - - - - - - - 693
3) Schwefelsaures Chinin. *Chinium sulphuricum* - - - - - - - 694
4) Schwefelsaures Cinchonin. *Cinchonium sulphuricum* - - - - - - - 696
Anderweite organische Salze - - - 696
III. Sauerstoffsäuren und Aether.
1) Salpeteräther. *Aether nitricus* - - - 697
Salpeterätherweingeist - - - - 704
Salpetersaurer Aether - - - - 705
Kohlensaurer Aether - - - - - 705
Schwefelsaurer Aether - - - - 705
Oxalsaurer Aether - - - - - 706
Ameisensaurer Aether - - - - - 706
2) Essigäther. *Aether aceticus* - - - - 707
Aepfelsaurer, citronens., weinsteins. und benzoes. Aether - - - - - 711
Harzäther und Fettäther - - - - 711
Nachtrag - - - - - - - - - - 712
Uebersicht der chemischen Formeln - - - - 715
Register - - - - - - - - - - - 732

Erſter Abſchnitt.

Von den einfachen Stoffen, welche Gegenſtände der pharmaceutiſchen Chemie ſind.

Sehr viele derjenigen Stoffe, welche die Chemiker als einfache erkannt haben, werden theils für ſich, theils im Zuſtande ein- oder mehrfacher Verbindung als Arzeneien angewendet. Da ſie zu dieſem Behufe von dem Pharmaceuten dargeſtellt und bearbeitet werden und faſt jeder von demſelben zu behandelnde Naturkörper aus 2, 3 oder mehreren einfachen Stoffen beſteht, ſo müſſen ſie als die elementaren Gegenſtände der pharmaceutiſchen Chemie betrachtet und als ſolche auch hier zuerſt abgehandelt werden.

Man kennt bis jetzt 52 einfache Stoffe, wovon als Gegenſtände der pharmaceutiſchen Chemie zu betrachten ſind:

a) 11 *nichtmetalliſche Stoffe (Metalloide).*

Sauerſtoff Waſſerſtoff Stickſtoff Kohlenſtoff.	Elemente der Luft, des Waſſers und der Pflanzen- und Thierſubſtanz.
Chlor Brom Jod	Acide Elemente der Meerſalze.
Schwefel Phosphor	
Bor Silicium	Glasſäurezeuger.

b) 20 *metallische Stoffe (Metalle)*

Kalium, Natrium — Alkalimetalle.

Calcium, Barium — Erdalkalimetalle.

Magnium, Alumium — Erdmetalle.

Eisen, Mangan, Kupfer, Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Arsenik, Antimon, Wismuth, Silber, Quecksilber, Gold, Platin — Erzmetalle.

Es ist bekannt, daſs alle diese und die übrigen einfachen Stoffe, so wie die aus ihnen zusammengesetzten Körper sich unter einander stets in bestimmten und festen Verhältnissen verbinden, und daſs, wenn zwei derselben sich mit einander in mehr als einem Verhältnisse vereinigen, das zweite, dritte, u. s. w., Verhältniſs stets ein Multiplum oder ein aliquoter Theil des erstern sey. Drückt man nun das kleinste Verhältniſs, in welchem ein Stoff sich mit einem andern verbindet, durch eine Zahl aus, welche sich auf das Volumen oder das Gewicht des Stoffes bezieht, so sind alle die andern Verhältnisse der Verbindung desselben Vielfache dieser Zahl. Man nennt diese Zahlen die *Verhältniſszahlen*, und die durch sie ausgedrückte kleinste Volum- oder Gewichtsmenge, in welcher ein Stoff sich mit einem andern verbindet, das *Mischungsgewicht*, *Atomengewicht*, *chemischer Antheil*, oder das *chemische Aequivalent*. Man nimmt bei Darstellung der Verhältniſszahlen einen

Stoff als Einheit an und bestimmt hiernach die empirisch gefundenen Verbindungsverhältnisse der andern Stoffe. Der als Einheit zu setzende Stoff muſs ein solcher seyn, welcher die gröſste Sättigungscapacität hat, d. h. welcher mit dem kleinsten Gewichte in chemische Verbindungen tritt. Eine solche Materie ist der Wasserstoff und dieser soll daher in vorliegendem Werke als jene Einheit angenommen werden. Findet man nun also das Mischungs- oder Atomgewicht des Wasserstoffs = 1, das des Sauerstoffs = 8, das des Schwefels = 16, das des Chlors = 35,4 u. s. w. gesetzt; so zeigt dieſs an, 1) daſs 1 Gewichtstheil Wasserstoff im Minimo 8 G. Th. Sauerstoff, oder, statt dessen, 16 G. Th. Schwefel oder 35,4 G. Th. Chlor aufnimmt, und 2) daſs 8 G. Th. Sauerstoff ein Aequivalent sind für 16 G. Th. Schwefel oder 35,4 G. Th. Chlor u. s. w. Findet man ferner das Mischungsgewicht des Eisens = 27 und das des Bleis = 103,5 gesetzt, so ist damit angezeigt, daſs 27 G. Th. Eisen oder 103,5 G. Th. Blei 1 G. Th. Wasserstoff repräsentiren und daher im minimo 8 G. Th. Sauerstoff oder statt dessen andere Aequivalente für 8 G. Th. Sauerstoff, z. B. 16 G. Th. Schwefel oder 35,4 G. Th. Chlor u. s. w. aufnehmen.

Die Mischungsgewichte der zusammengesetzten Substanzen werden durch die Summe der Mischungsgewichte ihrer Bestandtheile ausgedrückt. So ist z. B. das Mischungsgewicht des Wassers, welches aus 1 Atom = 1 Wasserstoff und 1 Atom = 8 Sauerstoff besteht = 9 und das des Kalks, welcher aus 1 Atom = 20,5 Calcium und 1 Atom = 8 Sauerstoff zusammengesetzt ist = 28,5. Wird Kalk mit Wasser gelöscht, so verbindet sich 1 Atom des erstern mit 1 Atom des letztern und das Mischungsgewicht des Produkts ist daher 9 + 28,5 = 37,5 u. s. w. Die Kenntniſs von den Mischungsgewichten der einfachen und zusammengesetzten Körper ist für den pharmaceutischen Chemiker von auſserordentlichem Nutzen. Weitere und gründliche Belehrung darüber findet derselbe in *Geiger's* Handbuch der Pharmacie und in *Buff's* Stöchiometrie (so nennt man die Wissenschaft von der Erforschung der chemischen Verbindungs-Verhältnisse).

Bei allen Stoffen und Verbindungen, welche Gegenstände der pharmaceutischen Chemie sind, sollen nicht bloſs die Mischungsgewichte, sondern auch die Zeichen,

deren ſich die neueren Chemiker bedienen, um die chemiſche Conſtitution zuſammengeſetzter Körper und die chemiſchen Proceſſe in einfachen Formeln auszudrücken, angegeben werden.

Zur Bezeichnung der Stoffe wählt man jetzt allgemein die groſsen Anfangsbuchſtaben ihrer lateiniſchen Namen. Da aber mehrere dieſer einerlei Anfangsbuchſtaben haben, ſo unterſcheidet man ſie auf die Art, daſs man den groſsen Buchſtaben den nächſtfolgenden Vocal oder Conſonant, oder, wenn auch dieſe in 2 Namen gleich ſind, einen der darauf folgenden Conſonanten klein beifügt. So bezeichnet man z. B. Azotum mit A, Argentum mit Ag, Alumium mit Al, Arſenicum mit As, Aurum mit Au, Oxygenium mit O, Osmium mit Os u. ſ. w. Chemiſche Verbindungen werden durch Aneinanderſtellung der Zeichen ihrer Beſtandtheile ausgedrückt und zwar ohne Zahlen, wenn von jedem derſelben 1 Atom vorhanden iſt, z. B. Silberoxyd durch AgO, Stickſtoffoxydul durch AO. Sind aber von dem einen Beſtandtheile mehrere Atomen gegen 1 Atom des andern Beſtandtheils vorhanden, ſo zeigt man die Anzahl der Atome durch eine kleine Ziffer an, die man entweder auf das Zeichen ſetzt, oder demſelben rechts oben beifügt, z. B. $A\overset{2}{O}$ oder AO^2 iſt Stickſtoffoxyd, d. h. eine Verbindung von 1 Atom Stickſtoff mit 2 Atomen Sauerſtoff. Körper, welche aus 2 oder mehreren einfachen Verbindungen beſtehen, werden durch die Zeichen der letztern dargeſtellt, die Zeichen ſelbſt aber durch ein + von einander getrennt, z. B. $KO + S\overset{3}{O}$ heiſst eine Verbindung von 1 Atom Kali mit 1 Atom Schwefelſäure. Befindet ſich in dem zuſammengeſetzten Körper von einer der einfachen Verbindungen mehr als 1 Atom, ſo wird die Anzahl der Atome derſelben durch eine Ziffer, die man links vor die Formel ſetzt, angegeben, z. B. $KO + 2S\overset{3}{O}$ heiſst: Verbindung von 1 Atom Kali mit 2 Atomen Schwefelſäure. Enthält endlich ein Körper mehrere ſolche zuſammengeſetzte Verbindungen, ſo werden die Formeln der letztern in () eingeſchloſſen und durch das + Zeichen verbunden, z. B. $(KO + S\overset{3}{O}) + 3\,(AlO + S\overset{3}{O}) + 24HO$ heiſst eine Verbindung von 1 Atom ſchwefelſaurem Kali, 3 Atomen ſchwefelſaurer Alaunerde und 24 Atomen Waſſer.

Auch der Vorgang und der Erfolg chemiſcher Proceſſe kann durch jene Zeichen und Formeln dargeſtellt werden, wie z. B. der Proceſs der Salzſäurebereitung durch die Formel $NaCl + 2S\overset{3}{O} + HO = HCl + (NaO + 2S\overset{3}{O})$ aus welcher man ſieht, daſs, wenn 1 Atom Kochſalz ($NaCl$), 2 Atome Schwefelſäure ($S\overset{3}{O}$) und 1 Atom Waſſer (HO) auf einander wirken, 1 Atom Salzſäure (HCl) und 1 Atom ſaures ſchwefelſaures Natron ($NaO + 2S\overset{3}{O}$) gebildet werden, und zwar auf Koſten des Waſſers, welches zerſetzt wird, indem es den einen ſeiner Beſtandtheile, den Waſſerſtoff, an das Chlor (Cl), den andern aber, nämlich den Sauerſtoff, an das Natrium (Na) des Kochſalzes abgiebt und ſo den ganzen Prozeſs bedingt. (Bliebe das Waſſer weg, ſo würden die Reſultate ganz anders und zwar nach der Formel $NaCl + 2S\overset{3}{O} = Cl + S\overset{2}{O} + (NaO + S\overset{3}{O})$ ſeyn, d. h. man würde, ſtatt der Salzſäure, Chlor und ſchweflige Säure und, ſtatt des ſauren ſchwefelſ. Natrons, neutrales ſchwefelſaures Natron erhalten.)

Erste Abtheilung.

Von den nichtmetallischen Stoffen.

I. Sauerstoff. *Oxygenium.*

Synonyme. Oxigène, säurezeugender Stoff oder als Gas, wie er in einfachstem Zustande erscheint, Sauerstoffgas, reine Luft, Lebensluft, Feuerluft, dephlogistisirte Luft, Wasserfäure, *Gas oxigène, gas oxygenium.*

Geschichte. Der Sauerstoff wurde den 1. Aug. 1774 von *Priestley* (s. d. *Experiments and observations relating to various branches of natural Philosophy, London* 1779. S. 192 ff.) beim Glühen des Salpeters und 1775 von *Scheele* (s. d. Abh. von der Luft und dem Feuer — und neue Bemerkungen in *Crell's* Ann. 1785. B. 2.) 1) bei der Destillation der Salpetersäure, 2) beim Erhitzen des Salpeters, und 3) bei Behandlung des Braunsteins mit concentrirter Schwefelsäure entdeckt. *Hermbstädt* (s. a. e. a. O. 1786. B. I. S. 316 ff.) stellte denselben 1786 durch bloſses Glühen des Braunsteins dar und *Berthollet* (s. *Journ. d. Physique T. XXXIII. p.* 217.) zeigte in demselben Jahre, daſs er am reinsten aus chlorsaurem Kali gewonnen werden könne.

Vorkommen. Der Sauerstoff ist gasförmig und mit Stickgas gemengt in der atmosphärischen Luft, verbunden mit Wasserstoff im Wasser und mit den meisten nichtmetallischen und metallischen Stoffen in den sauren und basischen Oxyden, so wie in den sogenannten Sauerstoffsalzen und allen organischen Körpern vorhanden.

Darstellung. Jede oxydirte Substanz, welche geneigt ist, ihren Sauerstoff ganz oder theilweise zu entlassen, wenn sie der Einwirkung der Wärme, des Lichtes, der Elektricität oder einer materiellen Potenz ausgesetzt wird, kann zur Darstellung des Sauerstoffs gebraucht werden. Substanzen dieser Art sind 1) die Oxyde edler Metalle, z. B. rothes Quecksilberoxyd, 2) die Hyperoxyde, z. B. Braunstein, und 3) die chlor-,

brom- und jodſauren Alkalien, z. B. chlorſaures Kali, welches das wohlfeilſte der leicht zerſetzbaren Sauerſtoffſalze iſt.

1) Man fülle eine eiſerne Retorte oder in Ermangelung derſelben eine gut beſchlagene Retorte von Töpferzeug oder ſchwer ſchmelzbarem Glaſe faſt ganz, d. h. bis etwa zu $\frac{4}{5}$ mit fein gepülvertem Braunſtein (ſchwarzem Manganhyperoxyd) an, und kitte an den Hals der Retorte luftdicht ein gekrümmtes Rohr von Glas oder Meſſingblech, wie Fig. I. zeigt. Zur luftdichten Verbindung dieſer Röhre mit dem Retortenhalſe dienet bei Anwendung einer eiſernen Retorte Werg und feuchter Thon, und bei Anwendung einer irdenen oder gläſernen Retorte ein durchbohrter Kork und feuchte Blaſe. Man lege die Retorten, wenn Beſchlag und Kitt ausgetrocknet ſind, in einen gut ziehenden Windofen, leite die angekittete Röhre in die mit Waſſer gefüllte pneumatiſche Wanne oder ein anderes dazu ſchickliches Gefäſs, fülle dann mehrere groſse und kleine Glasflaſchen, ſtürze eine der letztern über die Mündung der Röhre und umgebe hierauf die Retorte mit wenig glühenden Kohlen. Iſt die Retorte völlig durchwärmt, ſo lege man nach und nach immer mehr Kohlen zu, und verſtärke dann allmählig das Feuer bis zum Glühen der Retorte. Gleich beim erſten Erhitzen der Retorte treten Gasblaſen aus dem Rohre unter dem Waſſer hervor, welche ſich in der aufgeſtürzten Glasflaſche, das darin enthaltene Waſſer verdrängend, anſammeln und atmoſphäriſche Luft des Gefäſses ſind; dann kommt nach einiger Zeit eine Luftart, welche das Feuer eines brennenden Spahns auslöſcht, nämlich Stickgas, und endlich, wenn die Retorte vollkommen glühet, erſcheint Sauerſtoffgas, welches ſich als ſolches dadurch zu erkennen giebt, daſs ein glimmender Spahn ſich darin entzündet (entflammt) und mit glänzender Flamme verbrennt. Wenn dieſe Erſcheinung ſich zeigt, ſo fange man das ſich bei fortgeſetzter Feuerung entwickelnde Sauerſtoffgas in den mit Waſſer gefüllten gröſsern Glasflaſchen, die man eine nach der andern über die Oeffnung der Röhre ſtürzt, auf, verſchlieſse dann die mit Sauerſtoffgas gefüllten Flaſchen, noch unter dem Waſſer, mit gut paſſenden Kork- oder Glasſtöpſeln und bewahre ſie, umgekehrt in Gefäſse mit Waſſer geſtellt, zum Gebrauch auf. 1 Pfund Braunſtein liefert 12 bis 16 Maaſs Sauerſtoffgas. Braucht man nur kleine Quan-

titäten Sauerstoffgas, so kann man zur Darstellung desselben statt der Retorte einen wohlvernagelten Flintenlauf, den man zur Hälfte mit gepülvertem Braunstein anfüllt und dann mit einem Gasleitungsrohre versieht, anwenden. Oder man kann den Braunstein in einer mit einer Gasleitungsröhre versehenen Glasretorte mit concentrirter Schwefelsäure übergiessen, und ihn mit dieser bis zum Kochen erhitzen, wobei Sauerstoffgas in grösserer Menge, als durch Glühen des Braunsteins, entwickelt wird.

2) Das reinste Sauerstoffgas erhält man aus dem chlorsauren Kali, und zwar nach *Döbereiner* (s. d. Grundrifs der Chemie) auf die leichteste Art, wenn man dieses Salz im gröblich gepülverten Zustande mit seinem gleichen oder doppelten Gewichte schwach geglühten gepülverten Braunsteins vermengt, und das Gemenge in einer mit einer Gasleitungsröhre versehenen Glaskugel Fig. 2. oder Glasretorte Fig. 3., welche davon bis zu $\frac{2}{3}$ angefüllt seyn kann, der Einwirkung des Feuers einer Weingeistlampe aussetzt. Schon bei einer Temperatur, welche noch weit von der des Glühens entfernt ist, beginnt die Entwicklung des Sauerstoffgases, und man muss die Weingeistlampe etwas entfernen, wenn sie nicht zu stürmisch werden soll. Zuerst erscheint die atmosphärische Luft des Gefässes, und dann folgt bis zu Ende des Processes reines Sauerstoffgas, welches in mit Wasser gefüllten Gläsern aufgesammelt wird. 100 Gewichtstheile chlorsaures Kali geben 39 Gewichtstheile Sauerstoffgas. Der Rückstand ist Chlorkalium, vermengt mit Braunstein.

Erklärung. Der Braunstein ist ein Hyperoxyd, bestehend aus 1 Atom Mangan und 2 Atomen Sauerstoff. Beim Glühen wird durch die Repulsionskraft der Wärme ein Theil ($\frac{2}{3}$ Atom) seines Sauerstoffs in Freiheit gesetzt und in den gasförmigen Zustand übergeführt, wobei ein im geringern Grade oxydirtes Mangan, nämlich Manganoxyd-Oxydul, zurückbleibt, welches sich durch Hitze nicht weiter zerlegen lässt. Wird Braunstein mit Schwefelsäure erhitzt, so verbindet sich diese mit dem Manganoxydul desselben und stösst den überschüssigen, d. h. 1 Atom Sauerstoff ab. — Das chlorsaure Kali besteht aus gleichen Atomen Chlorsäure und Kali. Die Chlorsäure enthält 5, das Kali 1 Atom Sauerstoff. Beim Erhitzen entweicht aller (6 Atome) Sauerstoff und zwar darum, weil der Sauerstoff der Chlorsäure nur locker gebunden ist, und weil das bei der Zersetzung derselben frei werdende Chlor sich mit der Grundlage des Kali zu Chlorkalium verbindet, wodurch auch der Sauerstoff des Kali in Freiheit gesetzt wird. Der beigemengte Braunstein begünstiget als Wärmeleiter die Zersetzung des Salzes und verhindert das Aufschäumen dessel-

ben im Zersetzungsmomente. Letzterer kündigt sich immer durch blitzende Lichterscheinungen an.

Man kann die Produkte dieser 3 Processe auf folgende Weise atomistisch darstellen:

	Verwendete Atome.		*Gebildete Atome.*	
a)	3 A. Manganhyperoxyd	132	3 A. Manganoxyd-Oxydul	116
			2 A. Sauerstoff	16
b)	1 A. Manganhyperoxyd	44	1 A. schwefels. Manganoxydul	76
	1 A. Schwefelsäure	40	1 A. Sauerstoff	8
c)	1 A. chlorsaures Kali	124	1 A. Chlorkalium	76
			6 A. Sauerstoff	48

Die chemische Formel für den zweiten Procefs (b) ist $Mn\ddot{O} + S\dddot{O} = (MnO + S\dddot{O}) + O$.

Eigenschaften. Das Sauerstoffgas ist beständig gasförmig, völlig farblos — daher unsichtbar und reagirt weder auf die Organe des Geruchs, noch auf die des Geschmacks. Sein specifisches Gewicht verhält sich zu dem der atmosphärischen Luft wie 1,1026 zu 1,0000; 100 rheinländische Duodecimal-Kubikzoll wiegen bei einem Druck (Barometerstand) von 28 pariser Zoll Quecksilberhöhe und einer Temperatur von 0 Cels. nahe 42 Gran N. M. G., ist also (da 100 Kubikzoll Wasser 28800 Gran wiegen) 686 mal leichter als Wasser. Bei raschem Zusammenpressen erhitzt es sich und wird leuchtend. Es wird in sehr geringer Menge vom Wasser absorbirt, und dieses entläfst dabei, wenn es Luft enthält, etwas Stickgas; daher wird das mit einer grossen Menge Wasser in Berührung stehende Sauerstoffgas stickgashaltig. Übrigens wirkt es weder auf Kalkwasser, noch auf Lackmustinktur, färbt aber, selbst in seinem mit andern Gasarten vermengten Zustande das in Ammoniak aufgelöste Kupferoxydul und den in Kalkwasser aufgelösten Indigstoff (Indigoküpe) augenblicklich blau, weil es diese Substanzen (höher) oxydirt, d. h. sich mit ihnen verbindet.

Das Sauerstoffgas verbindet sich bei gewissen Temperaturgraden mit den meisten Elementarstoffen, und veranlafst durch diese seine Verbindung nicht nur ganz neue Formen der Materie, sondern auch, wenn dieselbe rasch von Statten geht, in den meisten Fällen die glänzendsten Feuererscheinungen, wovon man sich durch Eintauchen eines kleinen Stücks glimmender Kohle, eines glimmenden Spahns oder einer an einem Ende glühend gemachten Stahlfeder überzeugen kann. Man nennt

die durch Verbindung des Sauerstoffs mit anderer Materie hervorgehenden Produkte im Allgemeinen *Oxyde* und den Procefs ihrer Bildung *Oxydation* oder *Verbrennen.* Jeder Verbrennungsprocefs in der atmosphärischen Luft, wohin nicht blofs das Verbrennen brennbarer Körper, z. B. des Holzes, der Kohle u. s. w., sondern auch die Respiration der Thiere und das Verwesen der organischen Körper gehört, ist ein Oxydationsprocefs, bedingt durch das in derselben enthaltene Sauerstoffgas.

Die Oxyde sind entweder von saurer, oder von basischer Natur, und heifsen in dem ersten Falle *Sauerstoffsäuren*, im letztern Falle aber *Salzbasen*, *basische Oxyde*, oder auch, wenn sie in Wasser löslich sind, *Alkalien.* Viele Stoffe, welche mit dem Sauerstoff Säuren bilden, haben mehrere saure Oxydationsstufen, wie z. B. der Schwefel, welcher deren 4 hat und die man durch die Benennungen:

Unterschwefelige Säure (= 16 Schwefel + 8 Sauerstoff)
Schwefelige Säure (= 16 Schwefel + 16 Sauerstoff)
Unterschwefelsäure (= 16 Schwefel + 20 Sauerstoff)
Schwefelsäure (= 16 Schwefel + 24 Sauerstoff)

unterscheidet. Auch giebt es Metalle, welche mehrere basische Oxydationsgrade haben, und diese werden dann in der Benennung auf die Weise unterschieden, dafs der niedrigste Oxydationsgrad *Oxydul*, und der höhere *Oxyd* genannt wird, z. B. Eisenoxydul (= 27 Eisen + 8 Sauerstoff) und Eisenoxyd (= 27 Eisen + 12 Sauerstoff). Nimmt ein Oxyd noch so viel Sauerstoff auf, dafs es aufhört, eine Base zu seyn und ohne dadurch eine Säure zu werden, so nennt man es *Superoxyd* oder *Hyperoxyd.* Ein solches Oxyd ist der Braunstein, welcher daher auch Mangansuperoxyd genannt wird. Verbindungen von Sauerstoffsäuren mit Salzbasen heifsen *Sauerstoffsalze.*

Das Mischungs- oder Atomengewicht des Sauerstoffs ist, wenn das des Wasserstoffs = 1 gesetzt wird = 8 (weil im Wasser, dem neutralsten Produkte, 1 Gewichtstheil Wasserstoff mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff verbunden ist) und sein chemisches Zeichen O.

Prüfung. Das Sauerstoffgas kann zufällig mit Kohlensäuregas und mit Stickgas verunreinigt seyn. Ersteres wird durch Schütteln mit klarem Kalkwasser, welches davon getrübt wird, angezeigt, und letzteres stellt sich dar, wenn man

das Sauerstoffgas durch brennenden Phosphor verdichtet. Man fülle zu dem Ende eine kleine gekrümmte, an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre Fig. 4. mit Quecksilber und lasse in dieselbe etwas von dem mit Kalkwasser gewaschenen Sauerstoffgas treten, so dass es etwa den vierten oder dritten Theil des Raumes der Röhre, welcher ausgemessen ist, einnimmt. Man bringe hierauf ein kleines Stückchen Phosphor, etwa 1 Gran auf 1 Cubikzoll Gas, in die Röhre und schiebe es in den gekrümmten Theil derselben. Man entzünde nun den Phosphor dadurch, dass man den Theil der Röhre, wo derselbe liegt, mit einer Weingeistlampe erhitzt. In dem Augenblick, wo das Gas sich ausdehnt, verschliesse man das offene Ende der Röhre, unter Quecksilber, mit dem Finger, und erwärme den Phosphor so lange, bis kein Licht ferner in der Röhre wahrgenommen wird. Nach völligem Erkalten der Röhre ziehe man den Finger weg: das Quecksilber steigt sogleich in die Röhre und füllt diese ganz aus, wenn das Sauerstoffgas rein war. Bleibt aber ein gasförmiger Rückstand, so ist dieses Stickgas, welches gemessen werden kann. Eine kleine Menge von Stickgas ist für die medicinische Anwendung des Sauerstoffgases nicht nachtheilig.

Anwendung. Das reine Sauerstoffgas wird 1) zur Belebung der Alcoholflamme, um die grösste Hitze hervorzubringen (Sauerstoffgasgebläse), und 2) bei Erstickten, Ertrunkenen u. s. w. als Wiederbelebungsmittel angewendet (s. *Sementini* in *Schweigger's* Journ. B. IX. S. 103 ff.).

II. Wasserstoff. *Hydrogenium.*

Synonyme. Wasserzeugender Stoff, *Hydrogène*, Wasserbase, und in Gasform: Wasserstoffgas, entzündbare, brennbare, inflammable Luft, *gas hydrogène, gas hydrogenium.*

Geschichte. Hales (s. d. Statik der Gewächse 1746) stellte zuerst das Wasserstoffgas durch Behandlung des Eisens mit gewässerter Schwefelsäure dar. *Cavendish* (s. *Philosoph. transact. L. VI.*) untersuchte dasselbe näher und entdeckte zuerst, dass es beim Verbrennen Wasser bildet. *Lavoisier* (s. d. *Traité élément. T. IV. p.* 34.) und *Meusnier* erkannten es 1781 als die brennbare Grundlage des Wassers und stellten es aus letzterm dar, indem sie Wasserdämpfe durch einen glühenden Flintenlauf trieben. Später, im Jahre 1800, zerlegten *Carlisle, Banks, Nichelson* u. A. das Wasser mit Hülfe der voltaischen Säule in Sauerstoffgas und Wasserstoffgas. *Döbereiner* (s. pneumatische Chemie) und *Fuchs* (s. *Schweigger's* Journ. B. XV. S. 494.) stellten das Wasserstoffgas chemisch-rein mit Hülfe einer einfachen electrischen Kette dar. *Döbereiner* (s. *Schweigger's* Journ. B. III. S. 377. ff.) entdeckte 1811, dass der Geruch, den das auf gewöhnliche Art dargestellte Wasserstoffgas besitzt, sehr leicht durch Behandlung mit feuchter frisch geglühter Holzkohle zerstört werden könne, und im Jahre 1823 machte derselbe in einer kleinen Schrift: über neue höchst merkwürdige Eigenschaften des Platins und die capillare Thätigkeit gesprungener Gläser, Jena 1823, neu entdeckte Eigenschaften des Wasserstoffgases bekannt. Endlich stellte *Döbereiner* im Jahre 1826 auch Wasserstoffgas auf trocknem Wege dar, indem er Kali- oder Kalkhydrat mit präpa-

rirter Eifenfeile vermengte und das Gemenge in einer pyropneumatifchen Glasröhre über dem Feuer einer Spirituslampe erhitzte.

Vorkommen. Findet fich nie in reinem Zuftande, wohl aber verbunden 1) mit Sauerftoff im Waffer, 2) mit Kohlenftoff im feurigen Schwaden, in der Sumpfluft und im Petroleum, 3) mit Stickftoff im Ammoniak, 4) mit Schwefel in der Hydrothionfäure und endlich in allen organifchen Körpern.

Darftellung. Man erhält das Wafferftoffgas am reinften und leichteften durch Zerfetzung der Wafferftofffäuren und des Waffers 1) auf elektrifchem Wege, indem man einen mit verdünnter Salz- oder Schwefelfäure angefüllten Platintiegel in eine mit derfelben verdünnten Säure angefüllte Schale umftürzt und auf den nach aufwärts gekehrten Boden des Tiegels ein Stückchen Zink legt, wo fich chemifch-reines Wafferftoffgas im Tiegel anfammelt; 2) auf pyrochemifchem Wege, indem man Salzfäuregas mit Zink erhitzt oder Wafferdämpfe über, in einem Flintenlauf, glühendes Eifen leitet, und 3) auf hydrochemifchem Wege, indem man Waffer mit Salz- oder Schwefelfäure vermifcht und dann mit Eifen oder Zink in Berührung fetzt. Der letzte Weg ift für den pharmaceutifchen Chemiker der bequemfte.

Man gebe in eine Glasflafche von etwa 12 bis 15 Unzen (20 bis 26 Cubikzoll) Capacität, in deren Mündung eine Gasleitungsröhre vermittelft eines durchbohrten Korks luftdicht befeftigt werden kann, f. Fig. 5., 1 Unze durch Deftillation gereinigtes, fein zerftücktes oder gekörntes Zink, 6 Unzen Waffer und 3 Unzen concentrirte Salzfäure, fetze dann fogleich die Gasleitungsröhre auf und führe die Mündung deffelben unter die Brücke der mit Waffer gefüllten pneumatifchen Wanne, oder in ein anders mit diefer Flüffigkeit gefülltes Gefäfs. In dem Augenblick, wo Zink und Säure fich berühren, erfolgt Entwicklung von Wafferftoffgas, die Maffe kommt dadurch in wallende und fchäumende Bewegung, und aus der Mündung der Röhre tritt durch das Waffer ein Gas hervor, welches fich bei Annäherung eines mit Flamme brennenden Körpers mit Explofion entzündet. Diefs ift Knallgas, d. h. Wafferftoffgas mit der atmofphärifchen Luft des Gefäfses gemengt, welches man, ohne es aufzufangen, entweichen läfst, fo lange, bis die fich auf der Oberfläche des Waffers bildenden Gasblafen bei Annäherung eines brennenden Papiers oder Wachsftocks

ruhig, ohne zu explodiren, abbrennen. Was nun folgt, iſt reines Waſſerſtoffgas, was man in mit Waſſer gefüllten Flaſchen, die man, eine nach der andern, über die Mündung des Gasleitungsrohres ſtürzt, auffängt. Die mit Waſſerſtoffgas gefüllten Flaſchen verſchlieſse man unter Waſſer mit gut ſchlieſsenden Kork- oder Glasſtöpſeln und bewahre ſie in einem mit Waſſer gefüllten Gefäſse umgekehrt geſtellt auf. 100 Gran Zink veranlaſſen die Entwickelung von 118 Cubikzoll Waſſerſtoffgas.

Wünſcht man das auf die angezeigte Art dargeſtellte Waſſerſtoffgas vollkommen geruchlos zu erhalten, ſo ſchiebe man unter Waſſer in jede der damit angefüllten Flaſchen vor dem Verſchlieſsen derſelben ein cylindriſches Stück friſch ausgeglühter, mit Waſſer getränkter Holzkohle und laſſe dieſe mit dem Gas in Berührung. Die Kohle abſorbirt nach und nach, beſonders unter Mitwirkung des Lichtes, welches auf der Oberfläche der Kohle Wärme erregt und dadurch eine auf- und abſtrömende Bewegung des Waſſerſtoffgaſes veranlaſst, den riechenden Stoff und läſst das Gas rein zurück. — Ein anderes Mittel, das Waſſerſtoffgas zu reinigen, iſt nach *Berzelius*, das Gas mit einer Auflöſung von Ätzkali oder mit Alkohol in Berührung zu ſetzen.

Erklärung. In dem beſchriebenen Waſſerſtoff-Entwickelungs-Proceſſe wird nicht das Waſſer, ſondern die Salzſäure, welche aus gleichen Antheilen Chlor und Waſſerſtoff beſteht, zerſetzt. Das Zink bemächtigt ſich des Chlors, damit Chlorzink bildend, welches in dem vorhandenen Waſſer aufgelöſt bleibt, und der Waſſerſtoff wird abgeſtoſsen und als Gas in Freiheit geſetzt. Giebt man daher

1 Atom Zink	32,25
1 Atom trockene Salzſäure	36,40

ſo ſind die Reſultate:

1 Atom Chlorzink	67,65
1 Atom Waſſerſtoff	1,00

und der Proceſs kann durch die Formel

$$Zn + HCl = ZnCl + H$$

ausgedrückt werden.

Anders iſt der Vorgang, wenn man ſtatt der Salzſäure Schwefelſäure anwendet. In dieſem Falle wird durch das mächtige Beſtreben der Säure, ſich mit baſiſchen Oxyden zu verbinden, die Affinität des Zinks zum Sauerſtoff ſo ſehr geſteigert, daſs es das Waſſer zerſetzt, ſich mit dem Sauerſtoff deſſelben zu Oxyd verbindet und den Waſſerſtoff in Freiheit ſetzt. Das Zinkoxyd tritt in dem Augenblick ſeines Entſtehens mit der Schwefelſäure in Verbindung und bildet damit ſchwefelſaures Zinkoxyd. Die numeriſchen Reſultate dieſes Proceſſes ſind, wenn

1 Atom Zink	32,25
1 Atom Waſſer	9,00
1 Atom Schwefelſäure	40,00

zuſammenkommen,

1 Atom ſchwefelſaures Zinkoxyd .	80,25
1 Atom Waſſerſtoff	1,00

und der Proceſs ſelbſt kann daher durch die Formel:

$Zn + HO + \overset{3}{S}O = (ZnO + \overset{3}{S}O) + H$ verſinnlicht werden.

Wendet man zur Darſtellung des Waſſerſtoffgaſes ſtatt des Zinks Eiſen an, ſo iſt der Vorgang in beiden Fällen derſelbe. Nur werden dabei natürlich keine Zinkſalze, ſondern Eiſenſalze — im erſten Falle Chloreiſen und im andern Falle ſchwefelſaures Eiſenoxydul — gebildet und das Waſſerſtoffgas iſt ſtets mehr oder weniger kohlenſtoffhaltig und übelriechend.

Eigenſchaften. Das Waſſerſtoffgas iſt vollkommen farbelos und, im reinen Zuſtande, auch ganz geruch- und geſchmacklos. Es iſt das leichteſte aller Gaſe: wenn es vollkommen rein und trocken iſt, ſo wiegen 100 rheinl. Duodez. — Kubikzoll bei 28″ Barometerſtand und 0 Cels. nur 2,625 Gran N. M. G., iſt alſo 16 mal leichter, als das Sauerſtoffgas. Es iſt ſo dünn, daſs es nach *Döbereiner's* Erfahrung durch die feinſteu Glasriſſe, welche andern Gasarten keinen Durchgang geſtatten, entweicht. Es iſt ferner brennbar und verbrennt, wenn man es bei ſeinem Hervorteten aus einer Glasröhre entzündet, mit einer beim Tageslicht kaum ſichtbaren Flamme. Mit atmoſphäriſcher Luft vermiſcht, verbrennt es beim Anzünden plötzlich und mit einem Knalle. Es iſt in Waſſer faſt ganz unlöslich und reagirt weder ſauer, noch baſiſch.

Chemiſch zeichnet ſich das Waſſerſtoffgas dadurch aus, daſs es ſich mit Sauerſtoffgas verbindet und damit Waſſer bildet. Die Verhältniſſe, in welchen beide Elemente unter allen Umſtänden ſich durchdringen, ſind 1 Theil Waſſerſtoff gegen 8 Theile Sauerſtoff dem *Gewichte* nach, oder 2 Theile des erſtern gegen 1 Theil des letztern dem *Volumen* nach. Die Vereinigung derſelben erfolgt nicht von ſelbſt, ſie wird aber 1) durch raſche Compreſſion, 2) durch glühende und brennende Körper, 3) durch den elektriſchen Funken und endlich 4) nach *Döbereiner's* Entdeckung, durch feinzertheiltes Platin (faſrigen Platinſchwamm) bewirkt.

Der Waſſerſtoff verbindet ſich ferner mit dem Stickſtoff zu einer alkaliſch - reagirenden Materie, mit den 3 Salzzeugern und dem Schwefel zu Waſſerſtoffſäuren, mit dem Kohlenſtoff in verſchiedenen Verhältniſſen zu

verschiedenen gasförmigen, tropfbarflüssigen und starren Substanzen, so wie auch mit dem Phosphor und Arsenik zu Phosphor- und Arsenikwasserstoffgas.

Der Wasserstoff behauptet unter allen einfachen Stoffen die gröfste Sättigungscapacität, und man setzt daher sein Atom- oder Mischungsgewicht = 1. Sein chemisches Zeichen ist H.

Prüfung. Wenn das Wasserstoffgas rein und frei von andern Gasarten ist, so ist es vollkommen geruchlos und giebt, mit der Hälfte seines Volumens Sauerstoffgas gemengt, ein Gasgemisch, welches sich beim Entzünden in einer Verpuffungsröhre oder bei Berührung mit fasrigem Platinschwamm oder einer eudiometrischen Platinpille (s. Platin) gänzlich zu Wasser verdichtet. Enthält es atmosphärische Luft, so vermindert sich sein Volumen, wenn es mit einer Platinpille in Berührung gesetzt wird. Zu diesen Prüfungsversuchen gehört eine graduirte Glasröhre, welche an einem Ende zugeschmolzen ist, Fig. 6. Man füllt diese Röhre mit Quecksilber, stürzt sie umgekehrt in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäfs, läfst dann aus einem kleinen cylindrischen Gefäfse etwas von dem zu prüfenden Wasserstoffgase oder dem aus 1 Volumen Sauerstoffgas und 2 Volumen Wasserstoffgas bestehenden Gasgemisch durch das Quecksilber in die Röhre treten und bringt hierauf durch das Quecksilber eine Platinpille in den mit Gas erfüllten Raum der Röhre.

Anwendung. Man wendet das Wasserstoffgas zu verschiedenen Zwecken an und zwar 1) zum Füllen der Luftbälle Behufs der Luftschiffahrt, 2) zur Analyse sauerstoffgashaltiger Gase, 3) zur Desoxydation mehrerer Oxyde und Sauerstoffsalze, 4) zu pneumatischen oder Platin-Feuerzeugen, 5) vermischt mit der Hälfte seines Volumens Sauerstoffgas zur Erregung der gröfsten Hitze im kleinsten Raume (Knallgasgebläse) und endlich 6) vermischt mit atmosphärischer Luft zum Einathmen in einigen Krankheitsfällen und um die Stimme der Sänger heller und reiner zu machen.

III. Stickstoff. *Azotum. Nitrogenium.*

Synonyme. Salpeterstoff, *Azote, Nitrogène, Alcaligène*, Stickgas, Stickstoffgas, Salpeterstoffgas, Stickluft, phlogistisirte, verdorbene Luft, *gas azote, mofette atmospherique.*

Geschichte. Der Stickstoff oder vielmehr das Stickgas wurde im Jahre 1772 von Dr. *Rutherford* (s. d. Abh. *de aëre mephitico*) entdeckt. *Scheele* (s. die Abh. über Feuer und Luft §. 8 — 19.) und *Lavoisier* (s. d. *Opuscules physiques et chymiques, Paris.* 8. *T. V.*) erkannten dasselbe im Jahre 1775 genauer und bewiesen durch eine Reihe von Versuchen, dafs die atmosphärische Luft aus Stickgas und Sauerstoffgas (mechanisch) zusammengesetzt sey.

Vorkommen. Der Stickstoff ist nicht blofs in der atmosphärischen Luft, von welchem er dem Umfange nach 0,79 ausmacht, sondern auch im Ammoniak, in der Salpetersäure und in vielen organischen, besonders thierischen Substanzen enthalten.

Darstellung. Das Stickgas kann gewonnen werden 1) aus der atmosphärischen Luft dadurch, dass man derselben das Sauerstoffgas entzieht entweder durch (brennenden) Phosphor, oder durch Schütteln mit Bleiamalgam oder durch Wasserstoffgas. Im letztern Falle vermische man in einer Glasflasche 100 Volumtheile (z. B. 100 Kubikzoll oder 100 Unzen-Maass) atmosphärische Luft mit 42 Volumtheilen Wasserstoffgas und senke in die aufrecht gestellte Flasche so schnell wie möglich eine frisch ausgeglühte und wieder erkaltete grosse eudiometrische Platinpille, welche mittelst eines 6—8 Zoll langen Eisendraths an einen luftdicht schliessenden Kork befestigt ist. Man drücke den Kork drehend luftdicht in die Mündung der Flasche und lasse das Ganze ruhig stehen. Nach kurzer Zeit wird man wahrnehmen, dass die Platinpille rothglühend wird, und dass Wasserdämpfe gebildet werden, welche sich an der innern Oberfläche der Glasflasche verdichten. Nach einer Stunde kehre man die Flasche in einem Gefässe unter Wasser um und ziehe den Kork mit dem Drath und der Platinpille heraus. Es wird jetzt in die Flasche so viel Wasser treten, als der Umfang des vorhandengewesenen Sauerstoffgases und Wasserstoffgases betrug, und das Gas, was zurückbleibt, ist Stickgas. 2) Aus Salpetersäure, nach *Döbereiner* auf folgende Art: Man vermenge 1 Theil ganz trocknen, fein gepülverten Salpeter mit 15 bis 20 Theilen fein gepülverter Eisenfeile, gebe das Gemenge in eine an einem Ende zugeschmolzne lange Glasröhre, fülle den leerbleibenden Raum derselben mit trocknem Sand aus, füge an ihre Mündung mittelst eines durchbohrten Korks luftdicht ein Gasleitungsrohr, führe das äussere Ende dieses Rohrs in ein Gefäss unter eine mit Wasser gefüllte Glasflasche und erhitze hierauf den Inhalt der Röhre mit einer Weingeistlampe nach und nach und dann so lange, bis die ziemlich schnell erfolgende Gasentwickelung aufhört. Das übergegangene Gas ist Stickgas und der Rückstand in der Röhre besteht aus Eisenoxydul, Eisen und Kali. 100 Gran Salpeter liefern 36—37 Cub. Z. Stickgas. 3) Aus Ammoniak, indem man in eine wässerige Auflösung desselben Chlorgas leitet und 4) aus Muskelfleisch durch Behandlung desselben im klein zerhackten Zustande mit schwacher Salpetersäure bei einer Temperatur von 30° Cels.

Erklärung. Im ersten Processe entziehen die genannten Stoffe der atmosphärischen Luft das Sauerstoffgas und lassen das Stickgas zurück. Im zweiten Processe desoxydirt das Eisen, die Salpetersäure des Salpeters, und die Grundlage derselben, der Stickstoff, wird frei. Im dritten Processe entzieht das Chlor dem Ammoniak seinen Wasserstoff, damit Salzsäure und als solche mit einem Theil des Ammoniaks Salmiak bildend, und der Stickstoff, der andere Bestandtheil des Ammoniaks, nimmt, so wie er sich vom Wasserstoff trennt, Gasgestalt an und steigt aus der Flüssigkeit mit einer Art Aufschäumen auf. Im vierten Processe wird das Stickgas wahrscheinlich theils aus dem Fleische, theils aus der Salpetersäure entwickelt: es tritt aber hier nie rein, sondern stets mit Kohlensäure vermischt auf, welche durch Waschen des Gases mit Kalkmilch entfernt werden kann.

Eigenschaften. Das Stickgas ist farbelos und ohne Wirkung auf die Geruchs- und Geschmacksorgane. Sein spec. Gew. verhält sich zu dem der Luft wie 0,976 zu 1,000; es ist also 14mal schwerer, als das Wasserstoffgas. 100 rheinl. Duodec.-Kubikzoll wiegen bei 28″ Bar. und 0° Cels. 36,75 Gran. Es ist weder zündend, noch brennbar und kann weder das Verbrennen, noch das Athmen unterhalten. Es wird von dem Wasser nur in sehr geringer Menge absorbirt und reagirt für sich auf keine Flüssigkeit. Es verbindet sich äufserst schwer, nur im Entwickelungsmomente und unter Mitwirkung thätiger Kräfte, mit dem Sauerstoff und Wasserstoff und bildet mit ersterem 2 verschiedene gasförmige Oxyde und 3 verschiedene Säuren, und mit letzterem Ammoniak und Ammonium. Sein Atomengewicht ist 14, sein Zeichen A oder N.

Prüfung. Das Stickgas kann zufällig etwas Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, Salpetergas und Kohlensäuregas enthalten. Man entdeckt das erstere, wenn man etwa 100 Volumtheile mit 20 Volumtheilen Wasserstoffgas vermischt und das Gemisch in einer mit Quecksilber gefüllten, graduirten Glasröhre mit einer Platinpille in Berührung setzt; vermindert sich das Volumen des Gasgemisches, so war Sauerstoffgas vorhanden. Das Wasserstoffgas entdeckt man, wenn man das Stickgas mit etwas Sauerstoffgas vermischt und das Gemisch auf die eben angezeigte Art mit Platin behandelt. Eine Verminderung von 3 Volumtheilen entspricht im erstern Falle 1 Volumen Sauerstoffgas und im letztern Falle 2 Volumtheilen Wasserstoffgas. Enthält das Stickgas Salpetergas, so vermindert sich sein Volumen, wenn es mit einer Auflösung von grünem Eisenvitriol geschüttelt wird, wobei diese selbst mehr oder weniger braungelb gefärbt wird. Die Kohlensäure endlich wird durch das Kalkwasser angezeigt, welches von derselben getrübt wird.

Anwendung. Das Stickgas ist, insofern es den Hauptbestandtheil der atmosphärischen Luft ausmacht, und als solches die Wirkung des in derselben enthaltenen Sauerstoffs bei

den Processen des Verbrennens und Athmens mäfsigt, von unaussprechlichem Nutzen. Über die medicinische Anwendung desselben s. *Cavallo's* Versuch über die medicinische Anwendung der Gasarten u. s. w. Mit Zusätzen herausgegeben von Dr. *A. N. Scherer*. Leipzig, 1799.

IV. Kohlenstoff und Kohle. *Carboneum.*

Synonyme. *Carbone*, *Carbonium*, Carbon.

Geschichte. Man kennt die Pflanzen- und Thierkohle, deren Hauptbestandtheil der Kohlenstoff ist, schon seit den ältesten Zeiten. Erst in neuerer Zeit hat man den Diamant als den reinsten Kohlenstoff erkannt und gefunden, dafs auch gut ausgeglühter Lampenrufs sich wie reiner Kohlenstoff verhält.

Vorkommen. Rein, als Diamant kommt er nur selten vor, aber er findet sich häufig 1) verbunden mit wenig Eisen im Graphit und Anthracit, 2) mit Wasserstoff, Stickstoff, Eisen, Calcium, Alumium u. s. w. in der Steinkohle, 3) mit Sauerstoff in der Kohlensäure, und 4) mit Wasserstoff und Sauerstoff, so wie häufig gleichzeitig mit Stickstoff in allen organischen Körpern.

Darstellung. Ziemlich reinen Kohlenstoff, wie er jedoch nur selten von dem pharmaceutischen Chemiker gebraucht wird, wird erhalten, wenn man stickstofffreie organische Substanzen, welche beim Verbrennen keine Asche geben, der Weifsglühhitze aussetzt. Zum pharmaceutischen Gebrauche dient die durch Verkohlung leichter Holzarten (z. B. Lindenholz) gewonnene, gut ausgeglühte und von aller Asche sorgfältig gereinigte Holzkohle, welche in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden mufs. Eine noch reinere Kohle, als diese ist, gewinnt man, wenn man Lampen- oder Kienrufs mit Alcohol befeuchtet, in einem Tiegel fest einstampft, diesen bedeckt, und dann ½ Stunde lang der nach und nach bis zum Weifsglühen gesteigerten Hitze eines Windofens aussetzt.

Erklärung. Wenn organische Körper in vor dem Zutritt der Luft geschützten Räumen der Einwirkung des Feuers ausgesetzt werden, so zerfallen sie in Folge der durch die Hitze veränderten Affinität ihrer Bestandtheile in verschiedne flüchtige Produkte, welche zum Theil mehr oder weniger kohlenstoffhaltig sind, und in Kohle, welche als eine feuerfeste Substanz zurückbleibt. Besteht der organische Körper blofs aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so sind die flüchtigen Produkte seiner Verkohlung Wasser, Essigsäure, brandiger Extraktivstoff, empyreumatisches Oel, Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas. Enthält derselbe aber auch zugleich Stickstoff, so entsteht ausser jenen Produkten, auch Ammoniak, und die zurückbleibende Kohle

ſelbſt iſt ſtickſtoffhaltig. Subſtanzen, welche Sauerſtoff und Waſſerſtoff in dem zur Bildung des Waſſers erforderlichen Verhältniſſe enthalten, wohin Holz, Amylon und Zucker gehören, würden bloſs in Waſſer und Kohle zerfallen, wenn es möglich wäre, den Verkohlungsproceſs ſo zu leiten, daſs keine Reaction des Waſſers auf die Kohle Statt fände.

Eigenſchaften. Die aus Pflanzenkörpern erhaltene Kohle erſcheint ſtets undurchſichtig ſchwarz (oft, beſonders wenn ſie lange der Weiſsglühhitze ausgeſetzt war, metalliſchglänzend), iſt geruch- und geſchmacklos, unſchmelzbar und feuerbeſtändig, leitet ſehr gut die Elektricität und entzündet ſich leicht, wenn ſie unter dem Zutritt der Luft erhitzt wird: ſie verbrennt glühend, wobei ſie durch den Sauerſtoff der Luft in Kohlenſäuregas verwandelt wird, und hinterläſst mehr oder weniger Aſche, d. h. ein Gemeng von Oxyden, welche beim Verbrennen der Kohle aus den mit derſelben verbunden geweſenen Metallen (Calcium, Kalium, Silicium u. ſ. w.) durch Aufnahme von Sauerſtoff gebildet worden ſind. Geglühter Lampenruſs giebt beim Verbrennen keine Aſche, wohl aber eine Spur von Waſſer, und iſt alſo die reinſte Kohle. Sie löſet ſich weder in Waſſer, noch in einer andern Flüſſigkeit auf und kann daher durch Behandlung mit Salzſäure und Waſſer von aller anhängenden Aſche befreit werden. Ihr ſpec. Gew. verhält ſich zu dem des Waſſers nahe wie 2 zu 1.

Die, beſonders ſehr poröſe, Kohle hat auch die merkwürdige (übrigens jeder Art poröſer Materie zukommende) Eigenſchaft, daſs ſie in ihrem friſch ausgeglühten Zuſtande von jedem Gaſe, womit ſie in Berührung geſetzt wird, ihr mehrfaches Volumen abſorbirt (ſ. *Rouppe* und *van Noorden* in *Scherer's* Journ. B. III. S. 300) und aus Gasarten, ſo wie aus Flüſſigkeiten, mehrere in denſelben (mechaniſch) aufgelöſte Subſtanzen (von riechender und farbiger Beſchaffenheit) anzieht und bindet (ſ. *Lowitz* in *Scherer's* Journ. B. III. S. 598 und *Döbereiner* in *Schweigger's* Journ. B. X. S. 172 ff.). Sie widerſteht endlich der Fäulniſs thieriſcher Subſtanzen, des Waſſers u. a. K., und unterdrückt dieſelbe zum Theil oder ganz, wenn ſie bereits eingetreten iſt.

Jene merkwürdigen Eigenſchaften ſind mechaniſch und werden daher erhöht, wenn die aus Pflanzen- oder Thierkörpern gewonnene Kohle fein zertheilt und in

den poröfeften Zuftand verfetzt wird dadurch, dafs man diefelbe mit einer Auflöfung von Potafche tränkt, trocknet, glühet und wieder mit Waffer auslaugt (f. *Buffy* im *Journ. de Pharmac.* 1822. May- und Junyheft).

Der reine Kohlenftoff verbindet fich in verfchiedenen Verhältniffen mit Sauerftoff, Wafferftoff, Stickftoff, Chlor, Schwefel und vielen Metallen. Sein Atomengewicht ift nach den meiften Chemikern 6, nach *Döbereiner* 12, und fein chemifches Zeichen *C*.

Prüfung. Die zum pharmaceutifch-chemifchen Gebrauch beftimmte Kohle darf beim ftarken Erhitzen in einer an einem Ende zugefchmolzenen Glasrohre weder Rauch, noch riechende Dämpfe von fich geben. Auch darf fie deftillirtem Waffer weder alcalifche, noch faure Eigenfchaften mittheilen, und bei Behandlung mit verdünnter Salzfäure keine riechende Materie, z. B. Schwefelwafferftoff- oder Blaufäure entlaffen.

Anwendung. Die Kohle ift für den Pharmaceuten, fowie für das ganze civilifirte Leben von der gröfsten Wichtigkeit. Sie dient zunächft als Feuermaterial bei allen pyrochemifchen Proceffen und Operationen, fo wie auch zur Desoxydation der meiften Metalloxyde und wird in ihrem poröfeften Zuftande von dem pharmaceutifchen und technifchen Chemiker angewendet, um farbige Zucker- und Salzauflöfungen zu entfärben und übelriechenden Brantwein, Effig u. f. w. zu reinigen. Aerzte wenden fie äufserlich und innerlich als fäulnifswidriges Mittel an, und *Döbereiner* empfahl fie als das einfachfte Mittel, übelriechende und mit Krankheitsftoffen gefchwängerte Luft zu reinigen. Seefahrer wenden fie an, um Trinkwaffer (und Speifen) vor Fäulnifs zu fchützen, oder daffelbe, wenn es faul geworden, zu reinigen u. f. w.

V. Chlor. *Chlorium.*

Synonyme. Chlorine, Halogen, oxydirte, oxygenirte, dephlogiftifirte Salzfäure, Bleichfäure, vollkommene Salzfäure, Salzfäurehyperoxydul. In Gasform: Chlor- oder Chloringas, oxygenirtes falzfaures Gas, zündendes Gas.

Gefchichte. Das Chlor wurde 1774 von *Scheele* (f. d. *Opuscul. physic. chemic.* T. I. p. 247.) entdeckt, als derfelbe Braunftein mit Salzfäure behandelte und von ihm dephlogiftifirte Salzfäure genannt. *Berthollet* (f. *Mémoir. de l'acad. d. sc. de Paris.* 1785 und *Crell's* Ann. 1790 B. II. S. 450) betrachtete daffelbe als eine mit Sauerftoff verbundene (oxygenirte) Salzfäure — eine Anficht, die fo lange von allen Chemikern für wahr angenommen wurde, bis 1809 *Gay-Luffac* und *Thenard* und nach diefen Hr. *Davy* (f. *Gilbert's* Ann. B. XXXV, XXXVI und XXXIX und *Schweigger's* Journ. B. III.) durch eine grofse Reihe von Verfuchen zeigten, dafs

die völlig wasserleere oxydirte Salzsäure nicht zerlegt werden könne, und dafs sie als eine einfache Substanz zu betrachten sey.

Vorkommen. Das Chlor ist der am häufigsten verbreitete Salzzeuger. Es findet sich verbunden 1) mit Wasserstoff als Salzsäure, 2) mit Natrium als Kochsalz, und 3) mit andern metallischen Substanzen als Chloride oder Chlormetalle.

Darstellung. Um Chlor darzustellen, kann man verschiedene Methoden befolgen. Die einfachste derselben ist, dafs man Salzsäure — eine Verbindung von Chlor mit Wasserstoff — mit Manganhyperoxyd behandelt. Man gebe in eine Glasphiole oder Glasretorte 3 Unzen feingepülvertes Manganhyperoxyd (Braunstein) und 10 Unzen concentrirte Salzsäure, wie solche im Handel vorkommt und schüttle das Ganze einige Zeit um, damit alle Theile des Hyperoxyds von der Säure berührt werden. Die Phiole oder Retorte mufs doppelt oder 3mal so viel, als das Volumen des Gemenges beträgt, fassen können, damit die Masse beim Erwärmen, wo sich auf ihrer Oberfläche grofse Blasen bilden, nicht übersteige. Man füge an die Mündung des Entwickelungsgefäfses mittelst eines durchbohrten Korks luftdicht eine gebogene Gasleitungsröhre, setze ersteres in ein Sandbad oder auf einen Drathkorb, führe die Mündung des Gasleitungsrohrs in ein hölzernes Gefäfs unter warmes oder mit Kochsalz geschwängertes Wasser und erwärme hierauf das Entwickelungsgefäfs mäfsig durch einige untergelegte glühende Kohlen. Schon bei gewöhnlicher, noch schneller aber bei erhöhter Temperatur entwickelt sich Chlorgas, wodurch die atmosphärische Luft des Gefäfses ausgetrieben und durch Chlorgas ersetzt wird. Wenn dieses selbst erscheint, welches man an seiner grünlichgelben Farbe und an der ihm zukommenden Eigenschaft, von Kaliauflösung ohne Rückstand absorbirt zu werden, erkennt, so stürze man eine mit Salzwasser gefüllte Glasflasche, die mit einem gut schliesenden Glasstöpsel verschlossen werden kann, über die Mündung der Gasleitungsröhre, fülle in der Zwischenzeit mehrere solche Flaschen mit Salzwasser, stürze eine derselben über, wenn die erstere mit Chlorgas gefüllt ist, verschliefse die gefüllte Flasche unter dem Wasser schnell mit dem Glasstöpsel und verfahre auf gleiche Weise so lange, als sich, bei nach und nach verstärkter Hitze noch Chlorgas entwickelt. Die sämmtlichen mit Chlorgas gefüll-

ten Flaſchen bewahre man, aufrecht geſtellt, an einem dunkeln Orte zum Gebrauche auf.

Ein wohlfeileres Verfahren der Darſtellung des Chlors beſteht darin, daſs man ſtatt der Salzſäure Kochſalz und Schwefelſäure anwendet. Man vermenge 15 Theile trocknes Kochſalz mit 11 Theilen gepülvertem Braunſtein, gebe das Gemenge in einen Glaskolben und übergieſse daſſelbe mit einem erkalteten Gemiſche von 24 Theilen concentrirter Schwefelſäure (engliſches Vitriolöl) und 12 Theilen Waſſer. Man verſehe den Kolben mit einer Gasleitungsröhre, erhitze den Inhalt deſſelben nach und nach gelinde und fange das übergehende Chlorgas wie beim vorhergehenden Verfahren über Salzwaſſer auf.

Erklärung. Im Proceſſe der erſten Operation wird die Salzſäure, welche aus Waſſerſtoff und Chlor beſteht, durch den Sauerſtoff des Manganhyperoxydes zerſetzt; ihr Waſſerſtoff nämlich verbindet ſich mit dem Sauerſtoff des letztern zu Waſſer, wodurch Chlor in Freiheit geſetzt wird. Ein Theil Chlor verbindet ſich im Entwickelungsmomente mit dem gleichzeitig desoxydirten Mangan zu Chlormangan, während der andere Theil deſſelben frei bleibt und das Gas auftritt. Wird dieſes Reſultat in Zahlen (ſtöchiometriſch) ausgedrückt, ſo haben wir, wenn im Momente der Miſchung gegeben iſt

1 Atom Manganhyperoxyd . . .	44,0
2 Atom waſſerfreie Salzſäure . . .	72,8

nach beendigter Operation

2 Atom Waſſer	18,0
1 Atom Chlor	35,4
1 Atom Chlormangan	63,4

Das erzeugte Waſſer miſcht ſich mit dem ſchon in der Säure vorhandenen, und das Chlormangan bleibt in dieſer Flüſſigkeit aufgelöſt, woraus es durch Abdampfung derſelben abgeſchieden werden kann.

Im Proceſſe der zweiten Operation wird das Kochſalz, welches aus Chlor und Natrium beſteht, durch das Beſtreben der Schwefelſäure, ſich mit den baſiſchen Oxyden zu verbinden, beſtimmt, einen Theil des vorhandenen Waſſers zu zerſetzen, wodurch das Natrium, welches den Sauerſtoff deſſelben aufnimmt, in Natron, und das Chlor, welches ſich mit dem Waſſerſtoff verbindet, in Salzſäure verwandelt wird. Das gebildete Natron verbindet ſich mit einem Theile der Schwefelſäure zu ſchwefelſaurem Natron; die Salzſäure reagirt auf das Manganhyperoxyd, reducirt dieſes dadurch, daſs ſie ihren Waſſerſtoff an den überſchüſſigen Sauerſtoff deſſelben abgiebt zu Manganoxydul, welches ſich mit dem andern Theile der Schwefelſäure verbindet, und ſo entſteht wieder eine Quantität Waſſer, freies Chlor und ſchwefelſaures

Manganoxydul. Die numerischen Resultate dieses zusammengesetzten Processes sind, wenn man

1 Atom Chlornatrium . . .	58,7
1 Atom Manganhyperoxyd . .	44,0
1 Atom Wasser	9,0
2 Atom trockne Schwefelsäure .	80,0

auf einander wirken läfst:

1 Atom schwefelsaures Natron .	71,3
1 Atom schwefelsaures Manganoxydul	76,0
1 Atom Wasser	9,0
1 Atom Chlor	35,4

Will man beide Processe in einer chemischen Formel darstellen, so ist diese für den ersten

$$Mn\overset{2}{O} + 2\,HCl = MnCl + 2\,HO + Cl.$$

und für den zweiten

$$NaCl + Mn\overset{2}{O} + 2\,\overset{3}{S}O + HO = (NaO + \overset{3}{S}O) + (MnO + \overset{3}{S}O) + HO + Cl.$$

Eigenschaften. Das Chlor ist im reinen Zustande gasförmig, von grünlichgelber Farbe, condensirt sich aber unter einem Druck von 4—5 Atmosphären zu einer tropfbaren grüngelben Flüssigkeit von 1,33 spec. Gew. Das spec. Gew. des gasförmigen Chlors verhält sich zu dem der Luft wie 2,500 zu 1,000; 100 Kubikzoll desselben wiegen bei 0 Cels. und 28″ Barom. nahe 96 Gran N. M. G. Es besitzt einen eigenthümlichen erstickenden Geruch und wirkt auf die Respirationsorgane so heftig, dafs es Husten, Beklemmung, Heiserkeit und beim öftern Einathmen Blutspeien und Schwindsucht veranlafst; man mufs sich daher bei seiner Darstellung vorsichtig benehmen und, um es unschädlich zu machen, während der Arbeit Luft, welche mit etwas Schwefelammonium geschwängert ist, einathmen und bittere Mandeln kauen. Es ist nicht brennbar, sondern vielmehr zündend, denn es verbindet sich mit sehr vielen brennbaren Stoffen schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuerentwickelung. Es zerstört endlich im feuchten Zustande alle Pflanzenfarben, also auch die Indigauflösung, und alle übelriechende Ausdünstungen von kranken oder todten Thieren und Pflanzen.

Das Chlorgas löset sich ziemlich leicht in kaltem Wasser auf und stellt damit das *wässerige Chlor* (*Aqua oxymuriatica*) auch *Chlor-* oder *Bleichwasser* genannt, dar. Um diese Auflösung zu erhalten, öffne man eine

der mit Chlorgas gefüllten Flaſchen unter kaltem Waſſer und laſſe etwas von dieſem hineintreten. Man verſchlieſse hierauf die Flaſche unter Waſſer mit dem Finger, ſchüttele das eingetretene Waſſer mit dem Chlorgas, nehme den Finger unter dem Waſſer auf einen Augenblick weg, damit eine neue Quantität Waſſer eintrete, und ſetze dieſe mechaniſche Operation ſo lange fort, bis die Flaſche ganz mit Waſſer angefüllt iſt. Das Waſſer wird auf dieſe Art mit ſeinem gleichen Volumen Chlorgas geſchwängert. — Das Chlorwaſſer beſitzt die Farbe und den Geruch des Gaſes und einen herben Geſchmack. Seine Wirkung auf Pflanzenpigmente iſt gleich der des feuchten Chlorgaſes. Setzt man es einer Kälte von — 1 oder — 2° Cels. aus, ſo bilden ſich dunkelgelbe ſchuppige Cryſtalle, welche aus 1 Atom (35,4) Chlor und 10 Atomen (90) Waſſer beſtehen. Bei ſehr gelinder Wärme zerfallen dieſe Cryſtalle in Chlorwaſſer und Chlorgas. Setzt man das Chlorwaſſer eine Zeit lang dem Lichte aus, ſo ziehet das Chlor nach und nach aus einem Theile des Waſſers Waſſerſtoff an und wird zu Salzſäure; der Sauerſtoff, welcher dabei frei wird, entweicht entweder als Gas, oder bleibt mit einem Theile Waſſer zu oxydirtem Waſſer verbunden. Auf der Eigenſchaft des Chlors, aus dem Waſſer Waſſerſtoff anzuziehen und den Sauerſtoff deſſelben in Freiheit zu ſetzen, was ziemlich ſchnell erfolgt, wenn man ſtatt des Lichtes eine leicht oxydirbare organiſche Subſtanz einwirken läſst, beruhet die farbenzerſtörende (bleichende) Wirkung deſſelben.

Das Chlor verbindet ſich mit dem Sauerſtoff in 3 verſchiedenen Verhältniſſen zu 3 verſchiedenen Chlorſauerſtoffſäuren, mit 1 At. Waſſerſtoff zu Chlorwaſſerſtoff- oder Salzſäure, mit dem Stickſtoff zu Knallchlor, mit den Säureradicalen zu Chloriden, welche vom Waſſer in Salzſäure und Sauerſtoffſäuren verwandelt werden und endlich mit denjenigen Elementarſtoffen, welche durch Sauerſtoff in baſiſche Oxyde verwandelt werden zu neutralen, ſalzigen Körpern (Elementarſalzen), welche Chloride genannt werden. Seine Verbindungszahl, d. h. ſein Atomengewicht iſt 35,4 und ſein Zeichen *Cl* (auch *Ch*).

Prüfung. Das Chlorgas kann als rein, d. h. frei von atmoſphäriſcher Luft und Kohlenſäuregas betrachtet werden, wenn es von Kaliauflöſung ohne Rückſtand abſorbirt wird und das Kalkwaſſer nicht trübt. Das Chlorwaſſer muſs

ſtark nach Chlor riechen und Pflanzenfarben, am beſten Indigoſolution, ſchnell zerſtören.

Anwendung. Das Chlor wird ſowohl als Gas, als auch in ſeinem aufgelöſten oder mit Kalkhydrat verbundenen Zuſtande in der gröſsten Menge techniſch benutzt, und zwar zum Bleichen der Baumwolle, des Flachſes, des Hanfs und der Papiermaſſen, zum Reinigen der Kupferſtiche und beſchmutzter Bücher, zum Ausmachen der Tintenflecke u. ſ. w. Mediciniſch wird es in jenen 3 Zuſtänden angewendet, um Miasmen, Contagien und ſtinkende animaliſche Effluvien zu zerſtören. Auch wird das Chlorwaſſer äuſserlich zu Einreibungen benutzt, und *Döbereiner* empfahl daſſelbe als ein Mittel zur Zerſtörung der Blaſenſteine.

VI. Brom. *Bromium.*

Synonyme: Muride, Murine, Bromin.

Geſchichte. Das Brom, der zweite Salzzeuger, wurde 1826 von *Balard* in Montpellier (*Annal. de Chimie et de Phyſique T. XXXI. p.* 337) in der Mutterlauge des Meerwaſſers, der Salzſeen und Salzſoolen entdeckt. Bald darauf iſt daſſelbe auch von *Chriſtian Gmelin* im Waſſer des todten Meeres, von *Liebig* in der Soole zu Creutznach und von *Kindt, Woehler* und *Kaſtner* (ſ. *Poggendorf's* Annalen B. X. S. 509 und *Kaſtner's* Archiv B. IX und XI.) im Waſſer der Oſtſee, von *Frommberg*, *Geiger*, *Meiſsner* und *Vogel* in verſchiedenen Soolen Deutſchlands und endlich von *Hollunder* neben Jod in einem ſchleſiſchen Zinkerze aufgefunden worden. Es wird jetzt in der Königl. chemiſchen Fabrik zu Schönebeck und in der Schmedes'ſchen Apotheke zu Creutznach im Groſsen dargeſtellt und verkauſt.

Vorkommen. Das Brom kommt in den genannten Mutterlaugen ſtets mit Magneſium verbunden vor. Da erſteres mit Chlor und Jod, und letzteres mit Zink und verſchiedenen andern Metallen iſomorph iſt, ſo findet es ſich wahrſcheinlich auch in allen den Erzen, welche Chlor oder Jod enthalten.

Darſtellung. Man leite, um das Brom von Magneſium zu trennen, durch Salinenmutterlauge Chlorgas ſo lange, bis ſich dieſelbe tief rothgelb gefärbt hat, und ſchüttele hierauf die gefärbte Flüſſigkeit mit einer Quantität Aether, welcher das Brom aufnimmt und dadurch eine hyacinthrothe Farbe erhält. Man trenne den gefärbten Aether von der entfärbten Mutterlauge und ſchüttele denſelben mit einer Auflöſung von Aetzkali. Dieſes entzieht dem Aether das Brom und bildet damit bromſaures Kali und Bromkalium. Man gieſse den Aether, welcher jetzt aufs Neue zur Eduction des Broms verwendet werden kann, von der mit Brom geſättigten Kaliauflöſung ab, dampfe dieſe zur Trockne ein, vermenge das trockne Salz mit etwas feingeriebe-

nem Manganhyperoxyd und giefse auf das in eine kleine Retorte gegebene Gemenge etwas Schwefelfäure, die mit der Hälfte ihres Gewichtes Waffer verdünnt ift. Man leite den Hals der Retorte auf den Boden einer kleinen, mit fehr kaltem Waffer gefüllten Vorlage und erhitze den Inhalt der Retorte nach und nach bis zum anfangenden Sieden. Beim Erhitzen der Maffe entwickelt fich Brom in rothbraunen Dämpfen, welche fich in dem Retortenhalfe zu kleinen Tropfen condenfiren und in das vorgelegte Waffer hinabfliefsen. Das unter dem Waffer fich anfammelnde Brom kann nun von dem darüberftehenden bromhaltigen Waffer getrennt und durch Deftillation über Chlorcalcium in einem kleinen Deftillirapparat, deffen Vorlage lutirt und ftark abgekühlt wird, von allem adhärirenden Waffer befreit werden.

Desfoffes (f. *Journ. de Pharmac. T. XIII*) ftellt das Brom auf eine einfachere Art dar. Er kocht nämlich die von Salz befreite Salinenmutterlauge mit Kalkhydrat, um das Magnefium, welches das Brom beim Abdampfen zum Theil als Bromwafferftoffſäure entläfst, als Magnefia auszufällen und Bromcalcium zu bilden, concentrirt die filtrirte Flüffigkeit durch Verdampfen und erhitzt hierauf diefelbe in einem Deftillirapparat mit Braunftein und etwas Salzfäure fo lange, bis fich kein Dampf von Brom mehr entwickelt.

Erklärung. Alle Brommetalle werden von Chlor fowohl, als auch von Schwefelfäure und Manganhyperoxyd, wenn beide vereint wirken, zerfetzt, fo dafs alles Brom frei wird. Im erften Falle tritt das Chlor, im letzten Falle aber der überfchüffige Sauerftoff des genannten Hyperoxyds und die Schwefelfäure an die Stelle des Broms, wobei entweder Chloride oder Schwefelfaure Salze entftehen.

Eigenfchaften. Das Brom ift eine dunkelbraune, rothe Flüffigkeit von 2,966 fpec. Gew. Es erftarrt nach *Liebig* zwifchen — 18° und 20° *Cels.* zu einer fpröden, blättrig cryftallinifchen Maffe. Es ift fehr flüchtig, verdunftet ftark an der Luft, fiedet bei + 47° *Cels.* und bildet ein dunkelgelbes (feuerrothes) Gas, welches wie Chloroxyd riecht. Es leitet weder in feinem ftarren, noch liquiden oder gasförmigen Zuftande die Elektricität. Es löfet fich in geringer Menge in Waffer, in gröfserer Menge in Alcohol und Aether auf. Es zerftört die Pflanzenfarben, färbt aber Amylon und thierifche Subftanzen, z. B. die Haut, rothgelb.

Chemiſch verhält ſich das Brom wie das Chlor, dem es überhaupt ſehr ähnlich iſt; auch ſteht es hinſichtlich ſeiner Affinität, ſeines ſpec. Gew. und ſeines chemiſchen Werthes zwiſchen dieſem und dem Jod. Es verbindet ſich, wie dieſe beiden, mit 5 Atomen Sauerſtoff zu Bromſauerſtoffſäure, mit 1 Atom Waſſerſtoff zu Bromwaſſerſtoffſäure und mit den baſiſchen Metallen zu ſalzartigen Körpern, welche man Bromide nennt. Mit Chlor und Jod bildet es Verbindungen, welche im Waſſer leicht löslich ſind. Sein Atomengewicht iſt nach *Belard* 74, nach *Berzelius* 78,3, nach *Döbereiner* 80 bis 80,7. Sein Zeichen iſt *Br*.

Prüfung. Das Brom kann zuweilen Chlor oder Jod oder beide zugleich enthalten. Da es mit dieſen Stoffen leicht auflösliche Verbindungen bildet, ſo kann es durch Schütteln mit kaltem Waſſer davon befreit werden. Wird das Waſſer hierauf mit einem Alcali geſättigt, ſo entſteht, wenn Chlor vorhanden war, Chloralcalimetall und bromſaures Alcali, und wenn Jod anweſend war, Bromalcalimetall und jodſaures Alcali.

Anwendung. Die mediciniſche Anwendung des Broms iſt noch nicht erforſcht. Es läſst ſich aber nach Analogie ſchlieſsen, daſs das Brom ſich gegen den thieriſchen Organismus theils wie Chlor, theils wie Jod verhalten werde. Chemiſch kann es zum Analyſiren des kohlenſtoffhaltigen Eiſens u. ſ. w. benutzt werden.

VII. Jod. *Jodium*.

Synonyme. Jodine, Fucin, Antalogen, *Jode*, *Varec*.

Geſchichte. Das Jod wurde 1811 von *Courtois*, einem Sodafabrikanten, bei Behandlung der Mutterlauge des Kelps (Seetangaſche) mit Schwefelſäure entdeckt. Seine chemiſche Natur wurde zuerſt von *H. Davy* (ſ. *Annal. de Chimie T.* 88 und 92) und noch vollſtändiger von *Gay-Luſſac* (ſ. *Annal. de Chimie T.* 88 und 91) und *Schweiggers* Journ. B. XI, XIII und XIV) erforſcht.

Vorkommen. Das Jod findet ſich mit Kalium und Natrium verbunden, 1) in mehreren Seegewächſen, beſonders in mehreren Arten von *Fucus* und *Ulva*, in einigen Seeconferven und im Badeſchwamme, 2) im Seewaſſer, 3) nach *Fuchs* im Steinſalze, in der Mutterlauge einiger Salzſoolen und in mehreren Mineralwäſſern und endlich 4) *a*) verbunden mit Silber in einem mexicaniſchen Minerale und *b*) mit Zink in einigen ſchleſiſchen Zinkerzen.

Darſtellung. Man wendet zur Darſtellung des Jods nicht jene Seegewächſe ſelbſt, ſondern die durch Verbrennen derſelben gewonnene Aſche, welche im Handel unter dem Namen *Vareckſoda* und *Kelp* vor-

kommt, an. Man laugt dieſe Aſche aus und befreit die Lauge durch Verdampfung und Kryſtalliſation von allen kryſtalliſirbaren Salzen. Die dabei übrigbleibende Mutterlauge läſst man einige Zeit an der Luft ſtehen, damit die in ihr vorhandenen Schwefelalcalimetalle oxydirt werden, vermiſcht ſie dann in einem Deſtillirapparate mit concentrirter Schwefelſäure in Ueberſchuſſe und erhitzt hierauf die Maſſe bis zum Sieden. Das Jod tritt in Begleitung von Waſſergas als ein violetter Dampf auf, welcher ſich theils in dem Halſe der Retorte, theils in der Vorlage zu ſtahlgrauen, metalliſch glänzenden Kryſtallen verdichtet. Wenn ſich die Menge derſelben nicht weiter vermehrt, ſo nimmt man ſie heraus, preſst ſie zwiſchen Flieſspapier, um ſie vom Waſſer zu befreien, reinigt ſie durch nochmalige Sublimation und bewahrt ſie in gut verſchloſsnen Gefäſsen auf.

Eine einfachere Methode, das Jod aus der Kelpmutterlauge darzuſtellen, iſt von *Soubeiran* (ſ. *Journ. de Pharmac. T. XIII. p.* 421.) angegeben und von *Berzelius* verbeſſert worden. Dieſelbe beſteht darin, daſs man 1 Theil kryſtalliſirten Kupfervitriol und $2\frac{1}{4}$ Theil gewöhnlichen Eiſenvitriol in Waſſer auflöſt und von dieſer Auflöſung ſo lange in die genannte Mutterlauge tropft, als noch ein weiſser Niederſchlag entſteht. Dieſer Niederſchlag iſt Kupferjodür, d. h. eine Verbindung von 64 Kupfer mit 126 Jod. Derſelbe wird abfiltrirt, ausgewaſchen und getrocknet, dann mit der Hälfte oder $\frac{3}{4}$ ſeines Gewichts fein gepülvertem Braunſtein vermengt und das Gemenge in einer mit einer Vorlage verſehenen Retorte nach und nach bis zum Weiſsglühen erhitzt. Es gehet zuerſt Waſſer über, und dann folgt bei verſtärkter Hitze Jod, welches ſich in trockner Geſtalt in der Vorlage verdichtet.

Erklärung. Im erſten Proceſſe werden die in der Kelpmutterlauge vorhandenen Jodalkalimetalle (MJ) durch die Reaction der Schwefelſäure und des Waſſers ſo zerſetzt, daſs ſchwefelſaure Alcalien und Jodwaſſerſtoffſäure entſtehen (denn $MJ + S\overset{3}{O} + HO = (MO + S\overset{3}{O}) + HJ$). Die Jodwaſſerſtoffſäure tritt hierauf mit der im Ueberſchuſs zugeſetzten Schwefelſäure in Wechſelwirkung; ihr Waſſerſtoff verbindet ſich nämlich mit einem Theil Sauerſtoff der letztern zu Waſſer, wodurch das Jod in Freiheit geſetzt und ſchweflige Säure gebildet wird, wie aus nachſtehender Formel zu erſehen. $HJ + S\overset{3}{O} = HO + S\overset{2}{O} + J$.

Im zweiten Proceſſe wird der Kupfervitriol durch die Gegenwart des Eiſenvitriols beſtimmt, bei Einwirkung auf das

Jodoatrium die Hälfte ſeines Sauerſtoffs und ſeiner Säure an letzteren zu entlaſſen, wodurch erſterer in ſchwefelſaures Kupferoxydul und dieſer in ſchwefelſaures Eiſenoxyd verwandelt wird. Der Sauerſtoff des Kupferoxyduls und die damit verbundene Schwefelſäure verbinden ſich dann mit dem Natrium des Jodids zu ſchwefelſaurem Natron und das dadurch in Freiheit geſetzte Jod tritt mit dem gleichzeitig freigewordenen Kupfer zu Jodkupfer — Kupferjodür — zuſammen. Wird dieſes mit Manganhyperoxyd geglühet, ſo tritt der überſchüſſige Sauerſtoff des letztern an das Kupfer und treibt das Jod aus. Die Darſtellung dieſer Proceſſe in Formeln iſt:

$$a)\ (Cu\overset{2}{O} + 2\,S\overset{3}{O}) + 2\,(FeO + S\overset{3}{O}) = (CuO + S\overset{3}{O}) + (\overset{2}{Fe}\overset{3}{O} + 3\,S\overset{3}{O}).\ b)\ (CuO + S\overset{3}{O}) + NaJ = (NaO + S\overset{3}{O}) + CuJ.\ c)\ CuJ + Mn\overset{2}{O} = CuO + MnO + J.$$

Eigenſchaften. Das Jod erſcheint bei gewöhnlicher Temperatur ſtarr in ſchwarzgrauen metalliſch glänzenden Blättchen, zuweilen in groſsen rhomboidalen Tafeln von 4,948 ſpec. Gew. Es ſchmilzt bei + 105° Cels. und ſiedet bei + 175° Cels., wo es ſich in einen ſchön violetten Dampf verwandelt. Gegen Elektricität verhält es ſich wie alle nicht metalliſche Stoffe. Es iſt weich und zerreiblich, riecht unangenehm, ähnlich dem Chlor und ſchmeckt herb und ſcharf. Es zerſtört, wie das Chlor, jedoch im mindern Grade, die Pflanzenfarben, färbt das Amylon indigblau und bringt auf der Haut dunkelgelbbraune Flecken hervor, welche jedoch nach und nach wieder verſchwinden. Es iſt in 7000 Theilen Waſſer auflöslich, die Auflöſung iſt pomeranzengelb und färbt Amylon intenſivblau. Alcohol löſet es in ſehr groſser Menge auf.

Chemiſch verhält ſich das Jod wie das Chlor und Brom. Es verbindet ſich nämlich, wie dieſe, mit 5 Atomen Sauerſtoff zu einer Sauerſtoffſäure, mit 1 Atom Waſſerſtoff zu Jodwaſſerſtoffſäure, mit Stickſtoff (oder vielmehr Ammonium) zu Knalljod und mit den meiſten übrigen Elementarſtoffen zu ſalzartigen Körpern, welche Jodide genannt werden. In Hinſicht ſeiner Affinität ſteht es dem Chlor und Brom nach. Sein Atomgewicht iſt 126 und ſein Zeichen J.

Prüfung. Das im Handel vorkommende Jod iſt faſt immer mehr oder weniger feucht und ſoll auch zuweilen mit Schwefelantimon, blättriger Steinkohle, Graphit und Braunſtein vermengt ſeyn. Man findet die Menge des ihm adhärirenden Waſſers, wenn man in einem genau abgewogenen Glaskölbchen etwa 100 Gran Jod mit 200 Gran friſch geglühtem Chlorcalcium in Berührung ſetzt und dann das Jod

bei einer Temperatur, die den Siedepunkt desselben nicht sehr übersteigt, verdampft. Die Gewichtszunahme des Chlorcalciums zeigt die Menge des Wassers oder jedes andern dem Jod beigemengten, nicht flüchtigen Stoffes an. Das einfachste Verfahren, das Jod auf die genannten Beimengungen zu prüfen, ist, dass man es in Alkohol (Weingeist) auflöset, wo diese als unauflöslich zurückbleiben.

Anwendung. Die Aerzte wenden das Jod seit mehreren Jahren als Arzneimittel sowohl innerlich, als äusserlich an. Da es nach *Orfila*, in grossen Dosen innerlich genommen, giftig wirkt, so muss es mit Vorsicht gegeben werden. Nie sollte es für sich, d. h. bloss in Weingeist gelöst, sondern stets verbunden mit Alkalimetallen, z. B. mit Kalium, Natrium, Magnesium, wie es in der schon in frühern Zeiten als Arzneimittel gebrauchten Meerschwamm- und Blasentangkohle (*Carbo spongiae* und *Aethiops vegetabilis*) enthalten ist, angewendet werden.

VIII. Schwefel. *Sulphur.*

Geschichte und *Vorkommen.* Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt (s. *Plinius d. histor. natural. L. XXXV. Cap. XV.*). Er findet sich in der grössten Menge im Mineralreiche, wo er theils rein, in starrer Form und in länglichen Octaëdern, theils verbunden, 1) mit Sauerstoff in den schwefelsauren Salzen, 2) mit Wasserstoff in der Hydrothionsäure der Schwefelwässer und 3) mit Metallen in den verschiedenen Kiesen und Blenden vorkommt. In geringer Menge findet er sich, mit andern einfachen Stoffen verbunden, in organischen Erzeugnissen, z. B. im Senf, Meerrettig, Eiweiss u. s. w.

Gewinnung. In Gegenden, wo der Schwefel in grosser Menge gediegen vorkommt, wie z. B. in Italien, Sicilien u. a. O., wird derselbe durch Bergbau gewonnen, und von den erdigen Theilen, womit er gemengt ist, durch Destillation befreit. Sehr viel und vielleicht der grössere Theil des im Handel vorkommenden Schwefels wird aus Schwefelkies, welcher aus 1 Atom Eisen und 2 Atomen Schwefel besteht, durch trockne Destillation gewonnen und entweder durch eine zweite Destillation, die in einem grossen gusseisernen Kessel vorgenommen wird, der mit einer als Vorlage dienenden Kammer in Berührung steht, oder dadurch geläutert, dass man den unreinen Schwefel (Rohschwefel) schmilzt, die obenauf schwimmenden Unreinigkeiten abschöpft und die schwereren erdigen Stoffe absetzen läfst, worauf der liquide reine Schwefel in genässte hölzerne Formen zu Stangenschwefel ausgegossen wird.

Bei der Läuterung des Schwefels durch Destillation verdichtet sich der Schwefeldampf anfangs zu einem zarten lockern Pulver von gelber Farbe. Man nennt diesen fein zertheilten Schwefel: *sublimirten Schwefel* (*Sulphur sublimatum*) oder *Schwefelblumen* (*Flores sulphuris*) und wendet ihn als Arzneimittel an. Bei der Sublimation des Schwefels verbrennt stets ein kleiner Theil desselben zu schwefliger Säure, welche sich nach und nach zu Schwefelsäure oxydirt, sich als solche mechanisch an die Schwefelblumen hängt und diese verunreinigt. Man entfernt diese adhärirende Säure dadurch, daſs man die Schwefelblumen so lange mit lauwarmen Wasser wäscht, bis dieses nicht mehr sauer reagirt, d. h. nicht mehr das Lackmuspapier röthet. Der so entsäuerte Schwefel heiſst *gereinigter Schwefel* (*Sulphur depuratum*) oder *gewaschne Schwefelblumen* (*Flores sulphuris loti*).

Erklärung. Wenn der Schwefelkies stark und anhaltend erhitzt wird, so entläſst er $\frac{1}{4}$ seines Schwefels und verwandelt sich dadurch in ein Schwefeleisen, welches aus 2 Atomen Eisen und 3 Atomen Schwefel besteht und zur Bereitung des Eisenvitriols benutzt wird.

Eigenschaften. Der Schwefel ist starr, hat eine eigenthümlich hellgelbe Farbe und erscheint im gediegenen Zustande meist crystallisirt und halbdurchsichtig. Sein spec. Gew. ist 1,98. Er besitzt einen eignen Geruch und Geschmack; ist ein Nichtleiter der Elektricität; wird durch Reiben und Erwärmen elektrisch, und springt bei schneller Erwärmung mit knisterndem Geräusch aus einander. Er schmilzt bei + 100° Cels., ist bei + 105° Cels. durchsichtig, hellgelb und dünnflüssig, wird aber bei einer höhern Temperatur braun und zähe und verliert bei + 165° seinen flüssigen Zustand ganz; beim Erkalten wird er wieder gelb und dünnflüssig. Bei + 143° Cels. verwandelt er sich im verschlossenen Raume in ein pomeranzengelbes Gas, welches bei dieser Temperatur bleibend ist, und bei + 316° geräth er ins Sieden. Das Schwefelgas verhält sich gegen die Metalle zündend und gegen Sauerstoff brennbar, ist daher gewissermaſsen als ein brennbarer Sauerstoff zu betrachten; in kalter Luft verdichtet es sich zu Schwefelblumen. Wasser wirkt nicht auf den Schwefel; er wird aber aufgelöst in geringer Menge vom Alcohol und Aether, in gröſserer Menge von dem Petroleum, den fetten Oelen, dem Chlorschwefel und

dem Schwefelalcohol und in der gröfsten Menge von den alcalifchen Laugen.

Der Schwefel verbindet fich mit dem Sauerftoff in 4 verfchiedenen Verhältniffen zu 4 verfchiedenen Schwefelfauerftofffäuren. Eine diefer Säuren, nämlich die fchwefelige Säure ($= SO^2$) entfteht beim Verbrennen des Schwefels an atmofphärifcher Luft oder in Sauerftoffgas und aus ihr werden durch partielle Desoxydation die unterfchwefelige Säure ($= SO$), durch partielle Oxydation die Unterfchwefelfäure ($= S^2O^5$) und durch totale Oxydation die Schwefelfäure ($= SO^3$) gebildet. Auch verbindet fich der Schwefel mit dem Wafferftoff zu einer eignen gasförmigen Säure, *Schwefelwafferftoff*- oder *Hydrothionfäure* genannt, ferner mit Kohlenftoff, Chlor, Brom, Jod, Phosphor, Bor, Silicium und endlich mit allen Metallen. Mit den letztern verbindet fich der Schwefel in gleichen vielfachen Verhältniffen wie der Sauerftoff und die Verbindungen, welche dadurch hervorgehen, und *Sulphüre*, auch *Sulphide* und *Sulphureta* genannt werden, find nicht blofs in ihrer Zufammenfetzung, fondern auch in ihrem gegenfeitigen Verhalten analog den Oxyden, fo dafs fich immer je 2 derfelben, wenn das Metall des einen mit dem Sauerftoff ein bafifches Oxyd und das Metall des andern mit demfelben eine Säure bildet, mit einander zu einem falzartigen Körper verbinden können. Diefe Verbindungen heifsen Schwefelfalze. Die Verhältnifszahl des Schwefels ift 16 und das Zeichen deffelben S.

Prüfung. Da der Schwefel beim Erhitzen unter dem Zutritt der Luft fich entzündet und verbrennend in fchwefligfaures Gas verwandelt wird, ohne einen Rückftand zu hinterlaffen, fo kann man diefes fein Verhalten benutzen, um ihn auf mechanifch beigemengte Unreinigkeiten zu prüfen. Zuweilen, jedoch fehr felten, enthält der Schwefel etwas Arfenik. Man entdeckt diefes Metall nach *Berzelius*, wenn man den gepulverten Schwefel oder die Schwefelblumen mit Salzfäure anrührt, damit einige Zeit digerirt, dann die Flüffigkeit abfiltrirt, diefe bis beinahe zur Trockne verdunftet, den Rückftand in Branntwein auflöft und die Auflöfung mit einer reinen Zinkftanze in Berührung fetzt. War Arfenik vorhanden, fo fcheidet fich derfelbe aus und überzieht das Zink mit dünnen dunkelfarbigen Metallfchuppen, welche auf glühende Kohlen gelegt, fich mit dem knoblauchartigen Geruch des Arfeniks verflüchtigen. — Oder man vermengt, nach *Richter's* Vorfchrift, 1 Theil des zu prüfenden Schwefels mit 4 Theilen chemifch reinem Salpeter, verpufft diefes Gemenge nach und nach in einem glühenden porcella-

nen oder hessischen Schmelztiegel, löset die verpuffte Masse in destillirtem Wasser auf, neutralisirt die Auflösung, wenn sie alkalisch reagirt, genau mit reiner Salpetersäure und vermischt sie hierauf mit einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd. War der Schwefel arsenikhaltig, so wird entweder gleich, oder nach einiger Zeit ein bräunlicher Niederschlag von arseniksaurem Silberoxyd entstehen, aus welchem sich beim Glühen mit etwas Kohlenpulver in einer Glasröhre oder in einer kleinen Retorte metallisches (und vielleicht auch oxydirtes) Arsenik abscheiden wird. Enthält der Schwefel Selen — eine theils dem Schwefel, theils dem Tellur analoge Materie — so stellt sich dieses sowohl beim Verbrennen des Schwefels, als auch beim Vermischen der Auflösung des mit Salpeter verpufften Schwefels mit saurem schwefligsauren Ammoniak als eine pulverige, röthliche Substanz dar.

Anwendung. Der Schwefel wird zu mannichfaltigem Behuf (z. B. zur Darstellung der Schwefelsäure, der schwefeligen Säure, des Schiesspulvers, verschiedener Pigmente, zum Abdrücken der Medaillen und Münzen u. s. w.) in den Künsten und Gewerben, sowie auch medicinisch innerlich und äusserlich theils in Substanz, theils verbunden mit Wasserstoff, Sauerstoff u. s. w. angewendet und gehört daher zu den am häufigsten benutzt werdenden Elementarstoffen.

IX. Phosphor. *Phosphorus.*

Synonyme. Phosphorus, Brandt'scher, Kunkel'scher, englischer Phosphor, Harnphosphor.

Geschichte. Der Phosphor wurde 1669 zufällig von einem verunglückten hamburger Kaufmann *Brandt* (der, um wieder wohlhabend zu werden, zur Verfertigung des Steines der Weisen seine Zuflucht nahm und in dieser Hinsicht den Harn bearbeitete) im Harn entdeckt. Einige Jahre später (1674) wurde derselbe auch von *Kunkel* (s. d. *Laborator. chemicum.* Hamburg und Leipzig 1716. S. 660—663.) aus dem Harne dargestellt. Das Brandt-Kunkel'sche Verfahren der Darstellung des Phosphors bestand darin, dass gefaulter Harn bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand in einer steingutenen Retorte, deren Hals mittelst eines Vorstosses in Wasser taucht, geglüht wurde. *Marggraf* (s. *Memoir. de l'academie de Berlin* 1746. S. 289.) zeigte im Jahre 1740, dass es eine an Ammoniak und Natron gebundene eigenthümliche Säure (Phosphorsäure) im Harn sey, woraus der Phosphor hervorgeht, und verbesserte das Verfahren der Darstellung desselben wesentlich. Endlich entdeckte *Gahn* im Jahre 1769 den Phosphor in der Säure der Knochen und gründete darauf mit *Scheele* ein Verfahren, die Säure aus den Knochen abzuscheiden und daraus den Phosphor durch Desoxydation darzustellen.

Vorkommen. Der Phosphor kommt nirgends rein in der Natur, sondern stets mit Sauerstoff und Metalloxyden (oder Ammoniak) verbunden vor. Im Harne ist er als Säure mit Ammoniak und Natron und in den Knochen der Thiere als Säure mit Kalk verbunden enthalten.

Darstellung. Da der Phosphor immer nur verbunden mit Sauerstoff als Säure vorkommt, so kann derselbe nicht anders, als durch Desoxydation der letztern dargestellt werden. Man wendet dazu aber nicht reine Phosphorsäure, sondern sauren phosphorsauren Kalk an, welcher auf folgende Art dargestellt wird. Man übergiesst 3 Theile gepülverte weissgebrannte Knochen mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew., welche mit 24 Theilen Wasser verdünnt worden, und digerirt das Gemenge in einem steinzeugenen oder bleiernen Gefässe 24 Stunden lang unter fleissigem Umrühren. Man seiht dann die saure Flüssigkeit durch genässte Leinewand, presst und laugt den Rückstand wiederholt mit Wasser aus und dampft die sämmtliche durchgegangene Flüssigkeit in einem kupfernen Kessel bis auf den sechsten oder achten Theil ihres Volumens ab, filtrirt sie, damit der während des Abdampfens sich ausscheidende Gyps entfernt werde, und dampft sie hierauf vollends bis zur starken Syrupsdicke ab. Die so weit eingeengte Flüssigkeit, welche eine concentrirte Auflösung von saurem phosphorsauren Kalk darstellt, vermengt man jetzt mit dem 4ten Theile ihres Gewichtes, oder so lange mit Kohlenpulver, bis sie zu einer halbtrockenen Masse geworden ist, und trocknet das Gemenge in einem gusseisernen Topf über Kohlenfeuer, unter stetem Umrühren, aus, wobei zuletzt das Feuer so verstärkt wird, dass der Boden des Topfes glühet. Man lässt hierauf die Masse kalt werden und bringt sie so schnell wie möglich in eine mit feuerfestem Thon beschlagene irdene Retorte. Man setzt die Retorte, welche mit der Masse bis zu $\frac{2}{3}$ angefüllt seyn kann, in einen gut ziehenden Wind- oder Reverberirofen und kittet an den Hals der Retorte eine mit einer Gasleitungsröhre versehene tubulirte Vorlage, die so weit mit Wasser gefüllt ist, dass die Mündung des Retortenhalses unter der Oberfläche desselben liegt. (*Berzelius* und *Dumas* empfehlen, statt der Vorlage ein kupfernes Rohr, welches weit genug ist, um den Retortenhals umfassen zu können, und einige Zoll von diesem so gebogen ist, dass ein Theil davon gerade niederwärts geht, anzukitten, den niedersteigenden Schenkel in eine weithalsige Flasche zu führen, welche so weit mit Wasser angefüllt ist, dass die Mündung des Rohres sich einige Linien unter dem Wasserspiegel befindet, und dann die Flasche um das Rohr herum mit

einem Kork zu verschliessen, durch welche nebenbei eine Glasröhre hineingesteckt wird, um den bei der Destillation sich entwickelnden Gasarten einen Ausgang zu verschaffen). Wenn die verkitteten Stellen des Apparats trocken sind, legt man unter die auf eisernen Stäben ruhende Retorte einige brennende Kohlen und wärmt so dieselbe langsam an. Man trägt dann nach und nach immer mehr brennende Kohlen in den Ofen und fährt fort, so langsam zu feuern, dass die Retorte etwa in 3 Stunden erst zum Glühen kommt. Dann giebt man aber nach und nach bis zum Weissglühen verstärktes Feuer, bei welcher Temperatur die Reaction der Kohle auf die Phosphorsäure beginnt, und unterhält dieses so lange, als noch Gasarten sich entwickeln und Phosphor in das Wasser übergeht, was nach der Menge der in der Retorte enthaltenen Masse, 15, 24 bis 30 Stunden lang fortdauern kann. Hört die Entwickelung der Gasarten und des Phosphors früher, d. h. in einer der ersten Stunden der stärksten Feuerung auf, so hat man Ursache, zu befürchten, dass die Retorte gesprungen sey. In diesem Falle nimmt man schnell alles Feuer aus dem Ofen, läfst die Retorte erkalten, zerschlägt dieselbe, bringt ihren Inhalt in eine andere Retorte und setzt in dieser den Desoxydationsprocess der Phosphorsäure fort. Der übergehende Phosphor erscheint in leuchtenden Dämpfen und Tropfen, welche sich zum Theil als eine Rinde auf dem Wasser, gröfstentheils aber unter dem Wasser sammeln. Um denselben von ad- und inhärirenden Unreinigkeiten (verbranntem Phosphor, Kohle u. s. w.) zu befreien, bringt man ihn unter Wasser auf ein Stückchen dichte Leinewand, schlägt dieses zusammen, taucht es mit seinem Inhalt in kochendes Wasser und presst es, wenn das Wasser bis zu + 50° oder 45° Cels. abgekühlt ist, entweder mit den Händen oder einer Zange stark aus. Der reine Phosphor dringt durch die Leinewand und die Unreinigkeiten bleiben in derselben zurück. Um den so gereinigten Phosphor zu formen, zerschneidet man denselben unter Wasser in kleine Stücke, bringt ihn in Barometerröhren, oder noch besser in Glastrichter mit langen engen Röhren, verschliesst die engere Öffnung derselben mit Kork, giesst dann oben auf den Phosphor Wasser und stellt die Röhre in ein Gefäss mit kochend heissem Wasser. Der Phosphor schmilzt, reinigt sich dabei noch mehr und bildet Stangen, welche

nach dem Abkühlen herausgenommen und unter Waſſer oder Brantwein aufbewahrt werden.

Auch phosphorſaures Bleioxyd, welches am wohlfeilſten durch Vermiſchung des friſchen Harns mit Bleizuckerauflöſung gewonnen wird, liefert, wenn es mit $\frac{1}{4}$ Kohle vermengt deſtillirt wird, Phosphor. Den Phosphor durch Behandlung des phosphorſauren Queckſilberoxyds mit Kohle in hoher Temperatur darzuſtellen, wie *Berzelius* vorgeſchlagen, fand *Geiger* (ſ. d. Handb. d. Pharm. 2. Aufl. S. 266) nicht vortheilhaft, weil der gröſste Theil des Phosphors mit Queckſilber verbunden auftritt.

Erklärung. Wenn die Phosphorſäure, welche aus 1 Atom Phosphor und $2\frac{1}{2}$ Atom Sauerſtoff beſteht, durch Kohle vollkommen desoxydirt und zu Phosphor reducirt werden ſoll, ſo iſt dazu Weiſsglühhitze erforderlich. Bei dieſer Temperatur verflüchtigt ſich aber die reine (mit Waſſer zu einem Hydrat verbundene) Phosphorſäure und entgeht der desoxydirenden Wirkung der Kohle. Die Phosphorſäure verbindet ſich aber mit den meiſten baſiſchen Oxyden im Ueberſchuſſe zu ſauren phosphorſauren Salzen und wird dadurch ſo fixirt, daſs ſie in der gröſsten Weiſsglühhitze beſtändig bleibt. Wird nun ein ſaures phosphorſaures Salz, wie z. B. der aus Knochen dargeſtellte phosphorſaure Kalk, mit Kohle geglüht, ſo entzieht dieſe der überſchüſſigen Phosphorſäure den Sauerſtoff, damit Kohlenoxydgas bildend und ſetzt den Phosphor in Freiheit, welcher durch die Hitze in Dampf verwandelt und als ſolcher in die Vorlage, wo er ſich verdichtet, übergetrieben wird. Zugleich reagiren die Kohle und der auftretende Phosphor gemeinſchaftlich auch auf das theils in der erſtern ſelbſt, theils in dem ſauren Salze noch enthaltene Waſſer, zerſetzen dieſes und veranlaſſen die Bildung von Kohlenſäuregas und eines an der Luft ſich entzündenden phosphorhaltigen Waſſerſtoffgaſes, welche beide Gasarten das Kohlenoxydgas begleiten und durch das Gasleitungsrohr entweichen. Der Rückſtand in der Retorte beſteht aus noch mit Kohle vermengtem, neutralen phosphorſauren Kalk. — Nimmt man an, daſs der ſaure phosphorſaure Kalk zuſammengeſetzt ſey aus 1 Atom Kalk = 28,5 und 2 Atomen Phosphorſäure = (2 × 36) 72, daſs im obigen Proceſſe 1 Atom der letztern zu Phosphor desoxydirt werde und aller Sauerſtoff derſelben mit Kohle zu Kohlenoxydgas zuſammentrete, ſo fordern (28,5 + 72 =) 100,5 Theile waſſerfreier ſaurer phosphorſaurer Kalk zu dieſer Desoxydation 15 Theile Kohlenſtoff (geglühten Kienruſs oder 18 Theile Holzkohle), und die Reſultate der Reaction beider müſſen ſeyn 1 Atom Phosphor = 15,7, $2\frac{1}{2}$ Atom Kohlenoxydgas = 35 und 1 Atom neutraler phosphorſaurer Kalk = 64,5.

Eigenſchaften. Der Phosphor iſt bei gewöhnlicher Temperatur ſtarr (jedoch nicht ſpröde, ſondern weich und biegſam), durchſcheinend, von gelblicher Farbe und 1,77 ſpec. Gew. Das Licht röthet ihn und

zwar nicht blofs unter Waffer, fondern auch im leeren Raume, in Wafferftoffgas, Stickgas und andern fauerftoffleeren Medien, ja er wird fogar aus feiner Verbindung mit Wafferftoffgas und aus feiner Auflöfung in Aether oder Oel durch das Licht als rother Phosphor ausgefchieden. Er fchmilzt in verfchloffenen Gefäfsen bei + 35° und wird dabei farblos und durchfichtig, bei + 103° fängt er an zu verdampfen und bei + 290° kommt er ins Kochen, wobei er fich in einen farblofen Dampf verwandelt, welcher fich leicht wieder condenfirt; er kann daher aus einem Gefäfse in das andere überdeftillirt werden. Wird der gefchmolzene Phosphor fchnell abgekühlt (in eiskaltes Waffer gefchüttet), fo wird er fchwarz, geht aber beim Schmelzen wieder in den farblofen Zuftand über. Er ift in jeder Form ein Nichtleiter der Elektricität. Die merkwürdigfte Eigenfchaft des Phosphors ift, dafs er an atmofphärifcher Luft, felbft bei fehr niederer Temperatur leuchtet und einen leuchtenden knoblauchartig riechenden Dampf verbreitet, welcher fauer reagirt und durch Anziehung von Waffer zu einer fauern Flüffigkeit (phosphorige Säure) verdichtet wird. Diefes Leuchten und Dampfen ift das Refultat eines langfamen Verbrennens, wefshalb der Phosphor ftets unter Waffer aufbewahrt werden mufs. Im reinen Sauerftoffgas leuchtet der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur nicht; wohl aber dann, wenn daffelbe bis zu + 24° bis 26° Cels. erwärmt, oder durch Verminderung des äufseren Luftdrucks ausgedehnt wird. Bei erhöhter Temperatur von etwa 36° Cels. entzündet fich der Phosphor und verbrennt mit ftarker Flamme und dickem Rauche zu Phosphorfäure. Auch durch Reiben wird der Phosphor entzündet, und man mufs fich daher bei Verfuchen damit vorfichtig benehmen. Im Waffer löft fich der Phosphor nicht auf, aber er oxydirt fich darin auf der Oberfläche theils zu Oxyd, theils zu phosphoriger Säure. Das Oxyd fchützt ihn vor weiterer Oxydation. Schüttelt man den gefchmolzenen Phosphor mit Waffer in einem verfchloffenen Gefäfse bis zum Erkalten, fo wird er fo fein zertheilt, dafs er pulverförmig erfcheint. In diefer Form dient er zum pharmaceutifch - medicinifchen Gebrauche. Alkohol, Aether, ätherifche und fette Oele löfen den Phosphor in geringer Menge auf, und bilden damit leuchtende Flüffigkeiten. In der gröfsten Menge wird er von

Schwefelalkohol aufgelöſt. Bedeckt man dieſe Auflöſung mit Waſſer und ſetzt ſie dem Sonnenlichte aus, ſo ſcheidet ſich nach und nach aller Phosphor als rothes Phosphoroxyd wieder aus.

Der Phosphor verbindet ſich mit dem Sauerſtoff in vier verſchiedenen Verhältniſſen zu vier verſchiedenen Sauerſtoffſäuren, und mit Waſſerſtoff zu einem Gaſe, welches weder ſauer, noch baſiſch iſt, ſich aber an atmoſphäriſcher Luft von ſelbſt entzündet. Er vereinigt ſich ferner mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel und den meiſten Metallen und bildet mit den Metallen der alcaliſchen Erden und Alcalien Verbindungen, welche beim Uebergieſsen mit Waſſer in unterphosphorigſaure Oxyde und Phosphorwaſſerſtoffgas verwandelt werden. Die Verhältniſszahl oder das Atomgewicht des Phosphors iſt 15,7 und das Zeichen deſſelben P.

Prüfung. Der im Handel vorkommende Phosphor ſoll zuweilen mit Schwefel verfälſcht ſeyn. Dieſe Verfälſchung würde ſich, wenn ſie Statt fände, leicht entdecken laſſen. Man dürfte den Phosphor nur mit Waſſer kochen, wo ſich die Gegenwart des Schwefels ſehr bald durch Entwickelung von Schwefelwaſſerſtoffgas kund thun würde. Der geſchwefelte Phosphor zerſetzt nämlich das Waſſer und bildet mit den Elementen deſſelben phosphorige Säure, welche in Waſſer aufgelöſt bleibt, und Schwefelwaſſerſtoffgas, welches als ſolches entweicht.

Anwendung. Der Phosphor wird in den Laboratorien der Chemiker zu wiſſenſchaftlichen Unterſuchungen und zur Bereitung der Phosphor - Feuerzeuge und der reinen Phosphorſäure gebraucht. Mediciniſch wird er theils äuſserlich, theils innerlich angewendet. Er wirkt höchſt irritirend beſonders auf die Zeugungsorgane und, in Subſtanz in den Magen gebracht, giftig. Sein Analogon in dieſer und noch mehr in chemiſcher Hinſicht iſt Arſenik, welches bei den Metallen abgehandelt werden ſoll.

X — XI. Bor und Silicium.

Bor iſt die 1808 von *Gay-Luſſac* und *Thenard* entdeckte brennbare Grundlage der *Boraxſäure*, und *Silicium* die 1810 von *H. Davy* entdeckte Grundlage der *Kieſelerde* oder *Kieſelſäure*. Es wird keiner dieſer Elementarſtoffe von dem pharmaceutiſchen Chemiker dargeſtellt, und es genügt daher demſelben als ſolchen, zu wiſſen, 1) daſs ſie vorhanden ſind, 2) daſs das Bor durch Behandlung der verglasten Boraxſäure mit Kalium im Feuer ($B\overset{6}{O} + 6K = B + 6KO$) und das Silicium durch Zerſetzung des Fluorſiliciumgaſes mit Kalium ($SiF + K = KF + Si$) dargeſtellt wird, 3) daſs beide ſtarr, undurchſichtig, dunkelfarbig, geruch- und geſchmacklos, unſchmelzbar (alſo pulverig) und unauflöslich in Waſſer und

Alcohol ſind, daſs ſie die Elektricität nicht leiten, und daſs ſie bei einer hohen Temperatur in Sauerſtoffgas glühend verbrennen, wobei das Bor in Boraxſäure und das Silicium in Kieſelerde verwandelt wird, und daſs endlich 4) das Atomgewicht des Bors 20 und das des Siliciums 7,4 iſt und erſteres mit B, letzteres mit Si bezeichnet wird.

Zweite Abtheilung.

Von den metalliſchen Stoffen.

I. Kalium. *Kalium.*

Synonyme. *Potaſſium*, Kalimetall.

Geſchichte. Das Kalium wurde 1806 von *H. Davy* (ſ. *Gilbert's* Annalen der Phyſik. B. 30, 31, 32 und 33 und *Gehlen's* Journal der Chemie B. 7 u. 9.) bei Verſuchen über das Verhalten der Alcalien im Kreiſe einer ſtarken voltaiſchen Batterie entdeckt und nachher von *Gay-Luſſac* und *Thenard* (ſ. *Gehlen's* Journ. B. 5 und *Gilbert's* Annalen B. 29 u. 32) auf pyrochemiſchem Wege durch Behandlung des Kalihydrats mit weiſsglühenden Eiſenſpähnen dargeſtellt. *Döbereiner* (ſ. *Schweigger's* Journ. B. 7) ſtellte daſſelbe auf die einfachſte Art durch Behandlung von 70 Theilen kohlenſäuerlichem Kali und 12 Theilen geglühtem Kienruſs dar, und *Brunner* (ſ. *Schweigger's* Journ. N. R. B. 8. S. 517) zeigte nachher, daſs es am leichteſten und vortheilhafteſten durch trockne Deſtillation des verkohlten Weinſteins erhalten werden könne.

Vorkommen. Das Kalium kommt nirgends rein, ſondern ſtets verbunden 1) mit Sauerſtoff, als Kali, in vielen Salzen und Steinen, 2) mit Chlor im Chlorkalium und 3) mit überſchüſſigem Kohlenſtoff in der Pflanzenkohle vor.

Darſtellung. Man bereitet jetzt das Kalium fabrikmäſsig in der Königl. chemiſchen Fabrik zu Schönebeck nach *Brunner's* Methode, welche darin beſteht, daſs man verkohlten Weinſtein in einer Retorte von Schmiedeeiſen, deren Hals in eine zum Theil mit Steinöl gefüllte und bedeckte Vorlage von Kupfer geleitet iſt, dem nach und nach bis zum Weiſsglühen verſtärkten Feuer eines gut ziehenden Windofens ausſetzt. Es entwickelt ſich 1) Kalium, welches als grünfarbiger Dampf auftritt und ſich in der Vorlage zu einer ſtarren metalliſchen Maſſe verdichtet, und 2) eine pyrophoriſche kaliumhaltige Subſtanz, welche ſich im Halſe der Retorte condenſirt und dieſe nicht ſelten ganz verſtopft. Das gewonnene Kalium wird unter

erhitztem Steinöl, worin es ſchmilzt, durch Leinwand gepreſst, zu kleinen Kugeln geformt, und in deſtillirtem Steinöl aufbewahrt.

Erklärung. Der verkohlte Weinſtein beſteht aus kohlenſäuerlichem Kali und feinzertheilter Kohle. In hoher Temperatur wirkt die Kohle auf die Kohlenſäure und das Kali, reducirt erſtere zu Kohlenoxyd und letzteres zu Kalium und verwandelt ſich dabei ſelbſt in Kohlenoxyd, welches theils gasförmig entweicht, theils mit einem Theile Kalium verbunden bleibt, damit eine pyrophoriſche Subſtanz bildend, welche bei Behandlung mit Waſſer in Humusſäure (= CO), Krokonſäure (= $C\overset{2\,3}{O}$), Oxalſäure (= $C\overset{3}{O}$), Kohlenſäure (= $C\overset{4}{O}$) und Kali (= KO) verwandelt wird. Dieſe 4 Säuren können alle aus dem Kohlenoxyd ($C\overset{2}{O}$) allein hervorgehen dadurch, daſs ein Theil deſſelben partiell desoxydirt, ein anderer Theil aber höher oxydirt wird; denn ſetzt man das Atomengewicht des Kohlenſtoffs = 12 und das des Sauerſtoffs = 8, ſo ſind:

$$2C\overset{2}{O} = CO + C\overset{3}{O}$$
$$3C\overset{2}{O} = C\overset{2\,3}{O} + C\overset{3}{O}$$
$$3C\overset{2}{O} = C\overset{4}{O} + 2CO.$$

Eigenſchaften. Das Kalium iſt zinnweiſs, ſilberglänzend und von 0,865 ſpec. Gew., iſt alſo leichter als Waſſer. In der Kälte iſt es hart und brüchig, bei gewöhnlicher Temperatur weich wie Wachs, bei + 56° Cels. flüſſig, und verwandelt ſich bei der Rothglühhitze in grüne Dämpfe, läſst ſich daher deſtilliren. Es iſt endlich, wie alle Metalle, ein guter Leiter der Elektricität und der Wärme.

Das Kalium iſt unter allen brennbaren Stoffen derjenige, welcher den Sauerſtoff am ſtärkſten anzieht und damit ein Suboxyd ($\overset{2}{K}O$), ein baſiſches Oxyd, das Kali (KO) und ein Hyperoxyd ($K\overset{3}{O}$) bildet. Es oxydirt ſich ſchon bei niederer Temperatur an der Luft, zerſetzt das Waſſer mit einer Heftigkeit, daſs das dabei ſich entwickelnde Waſſerſtoffgas entzündet wird, und desoxydirt alle Oxyde und Sauerſtoffſalze. Es verbindet ſich ferner begierig mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, und bildet damit Verbindungen, von denen mehrere Gegenſtände der pharmaceutiſchen Chemie ſind. Das Atomgewicht des Kaliums iſt 39,2 und ſein Zeichen K.

Prüfung. Man erkennt die Reinheit des Kaliums daran, daſs es ſich auf dem Waſſer entzündet, zu Kali oxy-

dirt und, da dieſes in Waſſer löslich iſt, vollkommen verſchwindet.

Anwendung. Das Kalium wird bloſs in der analytiſchen Chemie angewendet. Seine officinellen Verbindungen werden aus ſeinem Oxyde — dem Kali — dargeſtellt.

II. Natrium. *Natrium.*

Synonyme. *Sodium, Natronium,* Natronmetall.

Geſchichte. Wurde 1807 von *H. Davy* entdeckt.

Vorkommen. Findet ſich verbunden 1) mit Chlor im Stein- und Meerſalz, dann 2) mit Sauerſtoff und verſchiedenen Sauerſtoffſäuren in den Natronſalzen und in verſchiedenen Steinarten.

Darſtellung. Das Natrium wird durch Behandlung des kohlenſäuerlichen Natrons mit Kohle oder des Chlornatriums mit Kalium in hoher Temperatur dargeſtellt.

Eigenſchaften. Das Natrium verhält ſich phyſiſch und chemiſch faſt ganz wie Kalium, nur iſt es etwas ſchwerer und minder flüchtig, als dieſes: ſein ſpec. Gew. iſt 0,972, ſein Atomgewicht 23,3 und ſein Zeichen Na.

Anwendung. Das Natrium wird nicht für ſich, aber in ſeiner Verbindung 1) mit Sauerſtoff und Waſſer als Aetznatron, 2) mit Sauerſtoff und verſchiedenen Säuren als Natronſalze und 3) mit Chlor, Jod, Schwefel u. ſ. w., als Chlor-, Jod- und Schwefelnatrium angewendet.

Das dritte Alcalimetall iſt *Lithium*, welches, verbunden mit Sauerſtoff, das 1817 von *Arfwedſon* im Petalith, Spodumen, Amblygonith und in andern Mineralien entdeckte und nachher auch von *Berzelius* und andern Chemikern in mehreren Mineralwäſſern aufgefundene *Lithion* (Steinalkali) darſtellt. Letzteres charakteriſirt ſich dadurch, daſs es mit Kohlenſäure ein ſchweraufiösliches, leicht ſchmelzbares, beim Schmelzen das Platin angreifendes, Salz und mit Phosphorſäure und Natron ein ſchweraufiösliches weiſses Pulver bildet. Sein Atomgewicht iſt 7,5 und ſein Zeichen L.

III. Baryum. *Barium.*

Synonyme. Plutonium, Schwererde- oder Barytmetall, Barytium.

Geſchichte, Darſtellung und *Eigenſchaften.* Das Baryum, welches mit Sauerſtoff und Schwefelſäure und mit Sauerſtoff und Kohlenſäure verbunden vorkommt, wurde 1808 von *H. Davy* entdeckt und erhalten, als derſelbe mit Waſſer befeuchtetes Barythy-

drat im Kreiſe einer mächtigen voltaiſchen Batterie durch eine Platinplatte poſitiv, und durch ein in demſelben liegendes Queckſilberkügelchen negativ elektriſirte, und das dadurch gewonnene Baryumamalgam in einer mit Steinöldampf erfüllten Glasröhre durch Feuer zerſetzte, wo dann das Baryum als ein weiſsgraues, ſchwachglänzendes und dehnbares, an der Luft und im Waſſer ſich oxydirendes und beim Erhitzen an der Luft verbrennendes Metall von 4,0 ſpec. Gew. zurück blieb. Das Atomgewicht des Baryums iſt 68,6 und das Zeichen deſſelben Ba.

Anwendung. Der pharmaceutiſche Chemiker ſtellt bloſs das Baryumoxyd und aus dieſem einige Sauerſtoffſalze und das Chlorbarium dar.

IV. Calcium. *Calcium.*

Synonyme. Kalkmetall.

Geſchichte und *Vorkommen.* Das Calcium wurde 1808 ebenfalls von *H. Davy* entdeckt. Es iſt das verbreitetſte aller Alkalimetalle, findet ſich aber nie rein, ſondern entweder mit Sauerſtoff und Kohlenſäure, Schwefelſäure, Phosphorſäure, Salpeterſäure, Kieſelſäure u. ſ. w. oder mit Chlor, Fluor u. ſ. w. verbunden.

Darſtellung und *Eigenſchaften.* Das Calcium wird wie das Baryum dargeſtellt und kann vielleicht auch durch Behandlung des Chlorcalciums mit Kalium in hoher Temperatur erhalten werden. Es verhält ſich nach *H. Davy* wie das Baryum, ſoll aber weiſser und glänzender als dieſes ſeyn. Sein Atomgewicht iſt 20,5, ſein Zeichen Ca.

Anwendung. Mehrere Verbindungen des Calciums, z. B das Oxyd (der Kalk), das Chlorcalcium, das Schwefelcalcium u. a., werden von dem pharmaceutiſchen Chemiker dargeſtellt.

Ein theils dem Baryum, theils dem Calcium analoges Metall iſt das *Strontium*, die metalliſche Grundlage der Strontianerde, die oxydirt und mit Schwefelſäure verbunden ziemlich häufig als Cöleſtin vorkommt. Sein Oxyd, *Strontia* oder *Strontianerde* genannt, findet ſich auch, wiewohl in ſehr geringer Menge, in einigen Mineralwäſſern, und muſste darum hier erwähnt werden. Das Atomgewicht des Strontiums iſt 44,5 und das Zeichen deſſelben Sr.

V. Magnium. *Magnium.*

Synonyme. Magneſium, *Talcium.*

Geſchichte. Die Entdeckung dieſes Metalles fällt in das Jahr 1808 und gehört wie die der vorhergehenden Metalle *Hy. Davy* an.

Vorkommen. Das Magnium kommt ziemlich häufig 1) als Oxyd, verbunden mit verſchiedenen Sauerſtoffſauren, in Salzen und Steinen, und 2) als Chlorid, Bromid und Jodid im Meerwaſſer vor.

Darſtellung und Eigenſchaften. *Davy* ſtellte das Magnium 1) aus ſeinem mit Waſſer befeuchteten Oxyde — der Magneſia — und 2) aus dem ſchwefelſauren Salze dieſes Oxydes wie das Barium dar. *Davy* beſchreibt daſſelbe als eine dunkelgraue, metalliſch glänzende, ſchwer ſchmelzbare Subſtanz, welche beim Erhitzen an der Luft mit rothem Lichte zu Magneſia verbrennt. Sein Atomgewicht iſt 12 und ſein Zeichen Mg.

Anwendung. Das Magnium wird theils als Oxyd für ſich, theils verbunden mit Kohlenſäure, Schwefelſäure u. ſ. w. als Salz mediciniſch angewendet.

VI. Alumium. *Alumium.*

Synonyme. Aluminium, Thon- und Alaunerdemetall.

Geſchichte. Das Alumium — die Grundlage der Alaun- oder Thonerde — wurde zuerſt, jedoch nicht ganz rein von *Hy. Davy*, dann verbunden mit Eiſen von *Faraday* und endlich rein von *Wöhler* (ſ. *Poggendorf's* Annalen d. Phyſik. B. IX.) dargeſtellt. Die Möglichkeit, das Alumium darzuſtellen, verdankt die Chemie dem Scharfſinne *Oerſtedt's*, dem es zuerſt gelang, Alaunerde durch Behandlung mit Kohle und Chlor in Chloralumium zu verwandeln und aus dieſer Verbindung das Alumium durch Kalium abzuſcheiden.

Vorkommen. Das Alumium kommt nur als Oxyd in reiner Geſtalt und dann verbunden a) mit Kieſelerde, Alkalien u. ſ. w. in vielen Steinen, und b) mit Schwefelſäure, Phosphorſäure in eigenen Salzen vor.

Darſtellung. Man legt, nach *Wöhler*, in einen kleinen Porcellantiegel, Chloralumium und Kalium ſchichtweiſe und ungefähr zu gleichen Volumen (oder richtiger 45 Gewichtstheile des erſtern und 40 Gewichtstheile des letztern) übereinander, bedeckt den Tiegel mit einem Deckel und bindet dieſen mit einem Eiſendraht feſt. Man erhitzt dann den Tiegel langſam über der Flamme einer Spirituslampe; iſt derſelbe bis zu einem gewiſſen Grad heiſs geworden, ſo erfolgt die Reaction der in ihm enthaltenen Subſtanzen mit einer Heftigkeit und Wärmeentwickelung, daſs der Tiegel von Innen nach Auſsen ganz glühend wird. Nach dem Erkalten deſſelben findet man in ihm eine ſchwarzgraue geſchmolzene Maſſe, welche durch Behandlung

mit kaltem Waſſer in Chlorkalium und Alumium zerlegt werden kann.

Erklärung. In dieſem Proceſſe verbindet ſich das Kalium mit dem Chlor des Chloralumiums zu Chlorkalium, wodurch das Alumium in Freiheit geſetzt wird (AlCl + K = KCl + Al).

Eigenſchaften. Das Alumium ſieht nach dem Trocknen wie pulverförmiges Platin aus, nimmt aber unter dem Polirſtahl einen vollkommen zinnweiſsen Metallglanz an und läſst ſich zu glänzenden Flittern zuſammendrücken. Es iſt unſchmelzbar. Wird es an der Luft oder in Sauerſtoffgas bis zum Glühen erhitzt, ſo entzündet es ſich und verbrennt in letzterem mit unerträglichem Lichtglanz zu Oxyd (Alaun- oder Thonerde), welches als eine halb geſchmolzene Maſſe, von der Härte des Corunds, zurückbleibt.

Waſſer, concentrirte Salpeterſäure und Schwefelſäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Alumium. Warme Säuren aber und Auflöſungen von Aetzalkalien löſen es leicht und mit Entwickelung von Waſſerſtoffgas auf, wobei alſo das Alumium auf Koſten des Waſſers oxydirt wird. Im Schwefel- und Phosphorgaſe entzündet ſich das bis zum Glühen erhitzte Alumium, wobei letzteres in Schwefel- und Phosphoralumium verwandelt wird. Beide Verbindungen ſind ſchwarzgrau, nehmen unter dem Polirſtahl Metallglanz an und zerfallen bei Berührung mit Waſſer in Schwefel- oder Phosphorwaſſerſtoffgas und Alumiumoxyd — Alaunerde —.

VII. Eiſen. *Ferrum.*

Synonyme. Mars.

Geſchichte. Das Eiſen iſt von Alters her bekannt. Moſes ſpricht von demſelben, von eiſernen Meſſern und Waffen in mehreren Kapiteln ſeines 4ten und 5ten Buches. In *Homers* Iliade und Odyſſee geſchicht deſſelben gleichfalls Erwähnung. Viel des in früheſten Zeiten gebrauchten Eiſens war vielleicht Meteoreiſen.

Vorkommen. Das Eiſen iſt das am häufigſten verbreitete Erzmetall. Es findet ſich, jedoch nur ſelten, gediegen als Meteoreiſen und verbunden 1) mit Sauerſtoff als Oxydul, als Oxydul-Oxyd und als Oxyd in ſehr mannichfaltigen Formen; 2) mit Schwefel als anderthalb und Doppelt-Schwefeleiſen, und 3) mit Kohlenſtoff im Graphit u. ſ. w.

Darſtellung. Das Eiſen wird hüttenmänniſch aus Erzen dargeſtellt, welche aus Eiſenoxydul (Spath-

eisenstein), Eisenoxydul-Oxyd (Magneteisenstein) oder aus Eisenoxyd (Eisenglanz, der Glaskopf u. s. w.) bestehen. Diese Erze werden, wenn es nöthig ist, geröstet, gepocht, mit Kohle und einem das Schmelzen der Erze befördernden Zuschlage von Kalk, Thon u. s. w. in hohen Schachtöfen (Hohöfen) geschichtet und vor dem Gebläse eingeschmolzen. Die Eisenoxyde werden dadurch desoxydirt; das reducirte Eisen nimmt aus der glühenden Kohle Kohlenstoff auf, bildet damit eine leicht schmelzbare Verbindung, welche auf Kalk, Magnesia, Kieselerde, Alaunerde und andere vorhandene Oxyden desoxydirend wirkt, sich mit den metallischen Grundlagen dieser Oxyde verbindet und in dieser Verbindung als eine leicht schmelzbare Masse, *Roheisen* oder *Gusseisen* genannt, auf den Grund des Ofens absliesst. Das sich hier ansammelnde flüssige Roheisen wird von Zeit zu Zeit abgelassen oder ausgeschöpft, wo es dann ziemlich schnell zu einer spröden Metallmasse von mehr oder weniger weisser Farbe erstarrt. Das so gewonnene Roheisen wird hierauf durch eine partielle Oxydation, die man das *Frischen* nennt, von dem Kohlenstoff und den genannten Erdmetallen u. s. w. befreit und so in *Frischeisen* verwandelt, welches durch fortgesetztes Glühen und wiederholtes Hämmern vollends gereinigt, dehnbar gemacht und dabei zu Stangen oder Stäben von verschiedenen Dimensionen ausgeschmiedet wird. Dieses so behandelte Eisen, welches nun den Namen *Stabeisen* oder *Schmiedeeisen* führt, ist als rein zu betrachten, und es enthält nur noch etwa ½ Proc. Kohlenstoff und ein (kaum wägbares) Minimum von Silicium.

Chemisch reines Eisen im höchst fein zertheilten Zustande, wie das zum medicinischen Gebrauch bestimmte seyn sollte, erhält man, wenn über chemischreines Eisenoxyd, welches in einer Glas- oder Porcellanröhre bis zum anfangenden Glühen erhitzt ist, reines trockenes Wasserstoffgas geleitet wird, so lange bis am andern Ende der Röhre kein Wasser oder Wasserdampf mehr, sondern Wasserstoffgas erscheint.

Eigenschaften. Die Farbe und die übrigen in die Sinne fallenden Eigenschaften des Stabeisens sind sattsam bekannt. Sein spec. Gew. ist 7,78. Es hat einen fasrigen, hakigen Bruch, ist sehr fest und zäh, ductil und geschmeidig, kann daher nicht durch Stossen, sondern nur durch Feilen fein zertheilt werden. Es

ſchmilzt nur in der höchſten Weiſsglühhitze, wird vor dem Schmelzen weich und läſst ſich in dieſem Zuſtande zuſammenſchmieden, was man *ſchweiſsen* nennt. Es wird von dem Magnet angezogen (iſt *retractoriſch*) und kann ſelbſt magnetiſche Eigenſchaften annehmen (*attractoriſch* werden).

An feuchter Luft oxydirt ſich das Eiſen langſam und ſeine Oberfläche überzieht ſich mit einer gelben Subſtanz, welche *Roſt* genannt wird. Es iſt dieſes Eiſenoxyd mit Waſſer und zuweilen mit Ammoniak verbunden. Beim Glühen wird das Eiſen auf der Oberfläche oxydulirt und in Weiſsglühhitze verbrennt es an der Luft oder in Sauerſtoffgas unter glänzendem Funkenſprühen zu Oxyd. Auch in Chlor- und Schwefelgas entzündet es ſich, wenn es gelinde erhitzt in daſſelbe getaucht wird, und verwandelt ſich dabei in Chlor- oder Schwefeleiſen. Es zerſetzt im erhitzten Zuſtande das Waſſer, verbindet ſich mit dem Sauerſtoff deſſelben zu Eiſenoxyduloxyd und ſetzt den Waſſerſtoff in Freiheit. Dieſs geſchieht auch, jedoch ſchon bei niederer Temperatur, wenn das Eiſen mit gewäſſerten Säuren in Berührung kommt, in welchem Falle das Eiſen, unter Entwickelung von Waſſerſtoffgas in Oxydul verwandelt und als ſolches von der Säure aufgelöſt wird. 100 Gewichtstheile Eiſen zerſetzen unter dieſen Umſtänden 33,18 Gewichtstheile Waſſer, nehmen daraus 29,5 Gew. Th. Sauerſtoff auf und entwickeln 3,18 Gew. Th. Waſſerſtoff. Das Miſchungsgewicht des Eiſens iſt daher 27,12. Sein Zeichen iſt Fe.

Prüfung. Das zum mediciniſchen und pharmaceutiſch-chemiſchen Gebrauche beſtimmte Eiſen ſollte ſtets von dem Pharmaceuten ſelbſt oder unter der Aufſicht deſſelben gefeilt werden, weil die Eiſenfeile von den Eiſenarbeitern oft mit Kupfer- und Meſſingfeile verunreinigt iſt. Man verlangt, daſs die *grobe* Eiſenfeile nicht roſtig, ſondern durchaus metalliſch-glänzend erſcheine, und die *feine* oder *alcoholiſirte* nicht matt-, ſondern grauſchwarz ſey und unter dem Drucke des Polirſtahls Metallglanz annehme; daſs erſtere und letztere vom Magnete ganz angezogen und von verdünnter Schwefelſäure *vollſtändig* unter Entwickelung von Waſſerſtoffgas aufgelöſt werde und daſs die (etwas ſäuerliche) Auflöſung keine Veränderung erleide, wenn ſie mit hydrothionſaurem Waſſer vermiſcht wird. Enthält die Eiſenfeile Kupfer (oder Meſſing), ſo bleibt dieſes bei der Auflöſung derſelben in Schwefelſäure zurück und die Probe mit Hydrothionſäure iſt alſo unnütz. Die feine Eiſenfeile kann aber Stahlfeile und gepülvertes Roheiſen enthalten. In dieſem Falle bleibt beim Auflöſen derſelben in Schwefelſäure oder verdünnter Salpeterſäure eine

kohlige Masse zurück: auch giebt solche Eisenfeile Kohlensäuregas (eine Luft, welche das Kalkwasser trübt) aus, wenn sie mit der 4 bis 5fachen Gewichtsmenge schwarzen Kupferoxyds vermengt und das Gemenge in einer kleinen Glasröhre, die mit einem Gasleitungsrohre versehen ist, bis zum Glühen erhitzt wird.

Anwendung. Das Eisen ist für die Zwecke der menschlichen Gesellschaft das wichtigste aller Metalle und seine Anwendung ist allgemein bekannt. In der Pharmacie wendet man es zur Darstellung vieler Eisenpräparate an und für die Medicin ist es eines der kräftigsten stärkenden und adstringirenden Heilmittel, die mit dem gröfsten Nutzen sowohl äufserlich, als innerlich angewendet werden. Ueber den medicinischen Gebrauch der Eisenoxyde und der Eisensalze — in der Folge.

VIII. Mangan. *Manganum.*

Synonyme. Braunsteinmetall, Braunsteinkönig, Manganesium, *Magnesium.*

Geschichte. Das Mangan ist erst seit 1770 von *Kaim* (s. *de metallis dubiis* etc. *Viennae* 1770 *pag.* 48. und *Winterl* (s. von der Blutlauge. Wien 1790 p. 49.), auch späterhin von *Gahn* und *Bergmann* (s. *Bergmann's Opuscula II. p.* 201 u. 211) im regulinischen Zustande dargestellt worden, obschon es weit länger im oxydirten Zustande selbst schon dem *Roger Baco* im Anfange des 13ten Jahrhunderts (s. *de Alchemia libellus, cui titulum fecit speculum alchemiae, Cap. III. p.* 614) bekannt war.

Vorkommen. Das Mangan kommt häufig im Mineralreich als Hyperoxyd, als Hyperoxydulhydrat, als kohlensaures und kieselsaures Oxydul und als Schwefelmangan vor. Auch findet es sich, jedoch nur in sehr kleiner Menge im Pflanzen und Thierreiche.

Darstellung. Man erhält das Mangan durch Reduktion des reinen Manganoxyds mit Kohlenpulver in einem mit Kohle ausgefütterten und lutirten Tiegel bei starker, lang anhaltender Weifsglühhitze. Man zersetzt nämlich künstliches kohlensaures Manganoxydul durch Glühen in einem Schmelztiegel, vermengt 40 Theile des zurückbleibenden Oxyds innigst mit 12 Theilen ausgeglühten Kienrufses, stampft das Gemenge in einem mit befeuchtetem Kienrufs ausgestrichenen Tiegel fest, bedeckt es mit Kohlenpulver, lutirt auf den Tiegel einen Deckel und setzt nun das Ganze $1\frac{1}{2}$ Stunde lang dem heftigsten Feuer, welches der Tiegel ertragen kann, aus. Nach dem Erkalten des Tiegels findet man unter der Kohle, die das Gemenge bedeckte, metallische Körner von verschiedener Gröfse, welche Mangan sind. Man reinigt dieselben, ohne sie zu befeuchten, von

adhärirenden Kohlentheilchen und bewahrt ſie unter Steinöl auf.

Eigenſchaften. Das Mangan iſt grauweiſs, nicht ſehr glänzend, ſpröde und hat einen feinkörnigen Bruch. Wird es mit Borax geſchmolzen, ſo erhält es einen gröſseren Glanz und ein blättriges kryſtalliniſches Gefüge. Sein ſpec. Gew. iſt = 8,013. Es iſt äuſserſt ſtrengflüſſig, vollkommen feuerbeſtändig, leitet die Elektricität und iſt nicht, oder doch nur im ſehr geringen Grade, magnetiſch.

An der Luft läuft das Mangan ſehr bald an und zerfällt, indem es ſich nach und nach oxydirt, zu einem ſchwarzen Pulver. Auch im Waſſer oxydirt es ſich unter Entwickelung von Waſſerſtoffgas und löſet ſich daher mit Aufbrauſen in den gewäſſerten Säuren auf. Wird es in Sauerſtoffgas oder in Chlorgas erhitzt, ſo entzündet es ſich und brennt mit lebhaftem Glanze. Wird es im gepülverten Zuſtande mit Kalihydrat erhitzt, ſo oxydirt es ſich auf Koſten des in demſelben enthaltenen Waſſers, entwickelt Waſſerſtoffgas und bildet mit dem zurückbleibenden Kali eine pulverige Maſſe, welche bei fortgeſetzter Erhitzung unter dem Zutritt der Luft noch ſo viel Sauerſtoff aufnimmt, daſs dadurch das Manganoxydul in eine Säure (Manganſäure = $\overset{2}{Mn}\ \overset{5}{O}$) verwandelt wird. Dieſe Säure verbindet ſich mit dem Kali und bildet damit eine grüne Subſtanz — das *Chamaeleon minerale* — welche ſich leicht in Waſſer auflöſt und dieſes anfänglich grün, dann violett und zuletzt roth färbt. Das Atomgewicht des Mangans iſt 28 und das Zeichen deſſelben Mn.

Anwendung. Das Mangan wird nicht für ſich, wohl aber in ſeinem hyperoxydirten Zuſtande zur Darſtellung des Sauerſtoffgaſes und des Chlors angewendet.

IX. Zink. *Zincum.*

Synonyme. Spiauter.

Geſchichte. Das Zink wird ſeit vielen Jahrhunderten von den Chineſen dargeſtellt und in Handel gebracht. In Europa wurde es erſt zu Anfang des 16ten Jahrhunderts als ein eigenthümliches Metall bekannt (ſ. *Paracelſus* Schriſt, Vol. VI). Sein Erz, der Galmey, iſt ſchon den Griechen, als zur Bereitung des Meſſings dienend, bekannt geweſen und von ihnen zu Ehren des Cadmus *Cadmia* genannt worden.

Vorkommen. Das Zink iſt noch nicht im gediegenen Zuſtande gefunden worden; es kommt theils mit Schwefel

verbunden, als *Zinkblende*, theils oxydirt und mit Kohlensäure und Kieselsäure vereinigt als Galmey, und mit Schwefelsäure verbunden als Zinkvitriol vor.

Darstellung. Um das Zink in metallischer Form zu erhalten, wird Galmey oder geröstete Blende, mit $\frac{1}{8}$ Kohlenpulver gemengt, entweder in irdenen Retorten oder in retortenartigen Gefäfsen bis zum schwachen Weisglühen erhitzt. Das dadurch desoxydirt werdende Zink verwandelt sich bei dieser Temperatur in Dampf, welcher in dem kältern Theil des Apparats sich verdichtet und dann abtröpfelt. Was zuerst destillirt, ist Cadmium, welches besonders aufgefangen wird. Das folgende Destillat besteht ganz aus Zink, welches jedoch öfters noch mit Kohle, Schwefel, Eisen, Kupfer, Blei und Arsenik verunreinigt ist, und wovon es durch nochmalige Destillation aus irdenen Retorten (die unter einem Winkel von 45° geneigt sind) befreit werden muss, wenn es zum pharmaceutisch-chemischen Gebrauche bestimmt ist. Man pflegt das käufliche Zink auch dadurch zu reinigen, dass man es in einem Tiegel schmelzen läfst und so lange Schwefel (in kleinen Stücken) und Talg unter fleissigem Umrühren mit einem hölzernen Spaten darüber abbrennt, bis keine Schlacken (Schwefelmetalle) mehr gebildet werden. — Das chinesische oder ostindische Zink (*Zincum orientale*) ist so rein, dass es keiner Läuterung bedarf. Auch in Schlesien stellt man Zink von grosser Reinheit dar.

Eigenschaften. Das Zink hat eine glänzende bläulich-weisse Farbe, krystallisirt beim langsamen Abkühlen in 4seitigen oder flachen 6seitigen Prismen, läfst sich daher nach dem Erstarren nicht biegen, sondern zerspringt mit einem krystallinischen Bruche von ausgezeichnetem Metallglanze, läfst sich jedoch durch behutsamen Druk zu dünnen Blechen ausdehnen, und wird bei einer Temperatur von + 100° bis + 150° Cels. so streck- und dehnbar, dass es zu sehr dünnem Blech gewalzt und zu sehr feinem Drahte ausgezogen werden kann. Bei einer höhern Temperatur von + 205° Cels. wird es wieder spröde, so sehr, dass es in einem bis zu diesem Grade erhitzten eisernen Mörser zu Pulver gestossen werden kann. Bei + 360° Cels. schmilzt es und bei noch höherer Temperatur verwandelt es sich in Dampf, ist daher destillirbar. Das spec. Gewicht des geschmol-

zenen Zinks ist = 6,862, das des geschmiedeten = 7,2. Das Zink leitet die Elektricität und bildet im Contakte mit andern Metallen, z. B. mit Kupfer, Gold, Silber, Platin u. s. w. die wirksamsten elektrischen Ketten.

An der Luft erleidet reines Zink keine Veränderung: unreines Zink überzieht sich aber allmählig, besonders unter Mitwirkung der Wärme, mit einer grauen Substanz, welche Einige für ein Suboxyd halten. Wird das Zink an der Luft bis zu seinem Siedepunkt erhitzt, so entzündet es sich, brennt mit glänzend weisser Flamme und verwandelt sich in eine weisse lockere, im Aeussern der Baumwolle ähnliche Materie, welche Zinkoxyd, sonst *Lana philosophorum* und *Zinkblumen* genannt, ist. Dieses Oxyd zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, beim Erhitzen citronengelb und beim Erkalten wieder weiss zu werden. Das Zink zersetzt in der Glühhitze das Wasser, löset sich mit Entwickelung von Wasserstoffgas fast in allen Säuren auf, und schlägt die meisten Erzmetalloxyde aus ihren Auflösungen metallisch nieder. Das Zinkoxyd selbst wird aus seiner Auflösung in Säuern durch kein Metall metallisch gefällt. Uebergiesst man jedoch eine Auflösung von Chlorzink mit Wasser, welches einige Gran Salmiak aufgelöst enthält, so, dass beide Flüssigkeiten sich nicht mit einander vermischen, und senkt dann in dieselben ein Zinkstäbchen; so wird in Folge der dadurch erregten Elektricität ein Theil des aufgelösten Zinks ausgeschieden. Das Atomgewicht des Zinks ist 32,25 und das Zeichen desselben Zn.

Prüfung. Man löse das zu prüfende Zink in mässig starker Salpetersäure (von etwa 1,25 spec. Gewicht) auf. Ist die Auflösung ganz klar und bleibt sie klar, wenn sie bis zum Sieden erhitzt wird, so ist das Zink frei von Zinn, denn dieses wird bei Behandlung mit Salpetersäure in ein unauflösliches weisses Oxyd (Zinnsäure) verwandelt. Man vermische dann einen Theil der Auflösung mit hydrothionsaurem Wasser. Bleibt die Flüssigkeit klar, oder bildet sich bloss ein weisser Niederschlag, so ist das Zink als rein, d. h. frei von andern Metallen zu betrachten. Erfolgt aber ein gelber oder ein brauner Niederschlag, so enthält es im ersten Falle Arsenik oder Kadmium, im letzten Falle Kupfer oder Blei. Um dieses näher zu erforschen, neutralisire man den andern Theil der Auflösung mit reinem kohlensauren Natron, vertheile dieselbe in mehrere Theile und prüfe sie 1) mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron auf Bleioxyd, welches von diesem Salze weiss niedergeschlagen wird; 2) mit salpetersaurer Silberauflösung a) auf arsenige Säure, welche mit derselben einen blassgelben Niederschlag bildet, und b) auf Ar-

fenikfäure, welche damit einen braunen Niederfchlag erzeugt; 3) mit einem blanken Eifenftäbchen auf Kupferoxyd, welches von demfelben reducirt und metallifch niedergefchlagen wird; 4) nach der Fällung des Bleies und Kupfers mit einem blanken Zinkftäbchen auf Kadmiumoxyd, welches von demfelben desoxydirt und metallifch in grauweifsen Blättchen gefällt wird, und 5) mit einer Auflöfung von Eifenkyankalium auf Eifenoxyd, welches davon blau präcipitirt wird. Enthält das Zink Kohlenftoff, fo bleibt diefer bei der Auflöfung in Salpeterfäure zurück. Ift im Zink Schwefel (oder vielmehr Schwefelzink) vorhanden, fo reagirt das bei feiner Auflöfung in Salzfäure fich entwickelnde Wafferftoffgas auf die Geruchsorgane und Bleifolution wie Schwefelwafferftoffgas (Hydrothionfäure).

Anwendung. Das metallifche Zink wird für fich in Form von gewalzten Blechen zu mehreren ökonomifchen Zwecken, z. B. zum Dachdecken nnd im polirten Zuftande als Augenfpiegel bei Augenkrankheiten, angewendet. Das Oxyd und mehrere Salze des Zinks werden, fowohl innerlich als äufserlich, als Heilmittel gebraucht.

X. Kadmium. *Cadmium.*

Synonyme. Klaprothium, Melinum.

Gefchichte. Das Kadmium wurde 1818 zuerft von *Hermann* (f. *Gilbert's* Ann. Bd. 59 u. 66) als ein eigenthümliches Metall erkannt und nachher von *Stromeyer* (*Schweigger's* Journ. Bd. 22 u. *Gilbert's* Ann. Bd. 60) als folches beftätigt und näher unterfucht. Die chemifche Fabrik zu Schönebeck hatte nämlich in mehrere Apotheken ein Zinkoxyd geliefert, welches, nach Auflöfung in einer Säure, mit Schwefelwafferftofffäure einen gelben Niederfchlag gab, woraus man auf die Gegenwart von Arfenik fchlofs (f. *Roloff* in *Hufeland's* Journ. f. Aerzte, Aprilheft 1818); *Hermann*, der berühmte Adminiftrator jener Fabrik fand aber, dafs diefer gelbe Niederfchlag kein Arfenik, fondern ein neues Metall enthalte. *Hermann* theilte diefe Entdeckung *Stromeyer* mit und diefer erklärte darauf, dafs auch er, fchon zu Ende des Jahres 1817 im Zinkoxyde aus mehreren Apotheken und in verfchiedenen Zinkerzen daffelbe neue Metall gefunden hätte. Er unterfuchte es weiter und nannte es, nach dem frühern Namen des Galmey's (*Cadmia foffilis*), *Kadmium.*

Vorkommen. Das Kadmium ift bis jetzt blofs in Zinkerzen gefunden worden. Bei der Reduction derfelben deftillirt es früher, als das Zink, und wird auf diefe Art in ziemlich grofser Menge nebenher erhalten.

Darftellung. Um Kadmium zu erhalten, löfet man das bei der Reduction der Zinkerze zuerft übergehende Metall, das Kadmiumhaltige Zinkoxyd oder irgend ein Zinkerz, in Schwefelfäure auf, verdünnt die mit einem Ueberflufs von Säure begabte Auflöfung mit Waffer und leitet durch diefelbe einen Strom von Schwe-

felwasserstoffgas so lange, als noch ein gelber Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag ist Schwefelkadmium. Man löset dieses nach dem Auswaschen mit Wasser in concentrirter Salzsäure auf, dampft den Ueberschufs der Säure ab, verdünnt das Evaporat mit Wasser und fällt die Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak, welches man in Ueberschufs zusetzt, damit das etwa vorhanden gewesene Kupfer oder Zink aufgelöst werde. Das erhaltene kohlensaure Kadmiumoxyd wird geglüht, mit $\frac{1}{20}$ ausgeglühtem Kienrufs gemengt und damit in einer Retorte von Glas oder Porcellan bis zum Rothglühen erhitzt, wodurch das Oxyd reducirt und das Metall in Dampf verwandelt wird. Man leitet den Dampf, damit er nicht mit der Luft in Berührung komme, an welcher er sich entzündet, in eine mit Wasser oder mit der während der Reduction sich entwickelnden Kohlensäure gefüllte kleine Vorlage, wo er sich verdichtet und zu Metall erstarrt. — Nach *Wollaston* löset man die kadmiumhaltige Zinkverbindung in Salzsäure auf, fällt die fremden Metalle, z. B. das Kupfer u. s. w. aus der neutralen Auflösung durch metallisches Eisen, bringt dann die Solution in eine Platinschale und setzt sie mit einem Stückchen Zink in Berührung, wo sich das Kadmium durch die Wirkung der elektrischen Platin-(Zink)-Kette an das Platin metallisch niederschlägt.

Erklärung. Im ersten Falle wird das aufgelöste Kadmiumoxyd durch den Schwefelwasserstoff zu Schwefelkadmium niedergeschlagen ($CdO + HS = HO + CdS$); das Zinkoxyd wird aber wegen der überschüssigen Säure nicht gefällt. Concentrirte Salzsäure löset das Schwefelkadmium unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf, und bildet damit Chlorkadmium ($CdS + HCl = CdCl + HS$), welches durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak zersetzt wird, so, dafs Salmiak und kohlensaures Kadmiumoxyd entstehen ($2CdCl + (2\overset{4}{H}NO + CO^4) = (2CdO + CO^4) + 2\overset{4}{H}NCl$). Letzteres wird durch Glühen erst entkohlensäuert und dann durch Behandlung mit Kohle desoxydirt. — Im zweiten Processe, wo das Chlorkadmium mit einer elektrischen Platin-Zinkkette in Berührung steht, wird das negativ-elektrische Chlor von dem positiv-elektrischen Zink und das positiv-elektrische Kadmium von dem negativ-elektrischen Platin angezogen.

Eigenschaften. Das Kadmium hat die Farbe des Zinnes, ist stark glänzend und nimmt eine schöne Politur an. Es krystallisirt in regelmäfsigen Octaëdern, hat einen faserigen Bruch, ist weich, jedoch härter als

Zinn, läſst ſich biegen und leicht mit dem Meſſer ſchneiden; färbt wie Blei ab, und iſt ziemlich dehnbar. Beim Biegen kniſtert es wie Zinn. Sein ſpec. Gewicht iſt bei + 16,5° Celſ., 8,604 im geſchmolzenen und 8,694 im gehämmerten Zuſtande. Es ſchmilzt noch lange vor dem Glühen, und verwandelt ſich etwas über dem Siedpunct des Queckſilbers in Dampf, welcher ſich leicht zu Tropfen condenſirt.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Kadmium an der Luft nicht verändert; wird es aber an derſelben erhitzt, ſo entzündet es ſich und brennt mit einem braungelben, geruchloſen Rauche, welcher ſich an kalten Körpern zu einem gelben Hauch oder Pulver verdichtet. In ſtarker Salz- und Schwefelſäure löſet ſich das Kadmium, jedoch langſam, mit Entwickelung von Waſſerſtoffgas auf. Von Salpeterſäure wird es raſch oxydirt und aufgelöſt. Sein Atomgewicht iſt 56 und ſein Zeichen Cd.

Prüfung. Das einfachſte Verfahren, das Kadmium auf ſeine Reinheit zu prüfen iſt, es in Salpeterſäure aufzulöſen und die Auflöſung mit einer Auflöſung von chromſaurem Kali zu vermiſchen. Bleibt die Flüſſigkeit klar und ungetrübt, ſo iſt das Kadmium rein, erfolgt aber ein gelber Niederſchlag, ſo enthält es Blei oder Zink. Durch die Deſtillation kann es von dieſen Metallen getrennt werden.

Anwendung. Man hat vorgeſchlagen, das Schwefelkadmium, ſtatt des Chromgelbs, als Malerfarbe anzuwenden, und angefangen, das ſchwefelſaure Kadmiumoxyd als Augenmittel zu gebrauchen.

XI. Zinn. *Stannum.*

Synonyme. Jupiter.

Geſchichte. Das Zinn gehört zu den in den älteſten Zeiten bekannten Metallen. Es iſt in dem 4ten Buch Moſe Cap. 31. V. 22 erwähnt. Schon die Phönicier holten es als einen Handelsartikel aus Spanien und England (ſ. *Plinii hiſtor. natur. Lib.* IV, *C.* 34 u. *Lib.* XXXIV, *cap.* 74).

Vorkommen. Das Zinn kommt in der Natur nicht gediegen, ſondern immer in Verbindung mit andern Stoffen, namentlich mit Sauerſtoff im Zinnſtein und mit Schwefel und Kupfer im Zinnkieſe vor.

Darſtellung. Das Zinn wird im Groſsen aus dem Zinnſtein dargeſtellt. Derſelbe wird erſt gepocht, dann geſchlämmt, um ihn von der anhängenden Bergart zu befreien, hierauf geröſtet, um Schwefel, Arſenik und einen Theil Antimon zu entfernen, und endlich in eignen Oefen mit Kohlen- oder Flammfeuer re-

ducirt. Das fo erhaltene Zinn wird bei gelinder Hitze gefeigert, wo das reinfte Zinn zuerft abfliefst und eine fchwere flüffigere Verbindung von Zinn mit Kupfer, Eifen, Arfenik und Antimon zurückbleibt, die durch Niederfchmelzen das fogenannte Blockzinn bildet. Das reinfte Zinn kommt aus *Malacca* und *England.*

Chemifch rein erhält man das Zinn, wenn käufliches Zinn mit einem Ueberfchufs von Salpeterfäure oxydirt und das wohlausgewafchene Oxyd mit Kohle im Glühfeuer reducirt wird.

Eigenfchaften. Das reine Zinn ift filberweifs, ftark glänzend, fehr weich und fo gefchmeidig, dafs es zu Blättern von $\frac{1}{1000}$ Zoll Dicke und darunter ausgefchlagen werden kann, welche unter dem Namen Stanniol (von *ftanni folium*) bekannt find. Es kniftert beim Biegen, was man Zinngefchrei nennt, und verbreitet dabei einen eigenen Geruch. Sein fpec. Gew. ift 7,285 bis 7,293; das im Handel vorkommende Zinn hat ein fpec. Gew. von 7,56 bis 7,60, weil es nie ganz abfolut rein ift. Es fchmilzt bei + 288° Celf. und wird in fehr ftarker Weifsglühhitze langfam verflüchtigt.

Das Zinn verändert fich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft. Wird es aber bis zum Schmelzen erhitzt, fo zieht es Sauerftoff an und verwandelt fich in eine grauweifse pulverige Subftanz, welche man Zinnafche (*Cinis ftanni*) nennt. In fehr hoher Temperatur entzündet fich das Zinn und verbrennt zu weifsem Zinnoxyd (SnO^2). Von Salzfäure wird es mit Entwickelung von Wafferftoffgas, jedoch weit langfamer als das Zink, aufgelöft; fchneller erfolgt die Auflöfung, wenn das Zinn mit Kupfer oder Platin in Berührung gefetzt wird. Wäfsrige Salpeterfäure verwandelt das Zinn in Zinnfäurehydrat, wobei gleichzeitig falpeterfaures Ammoniak gebildet wird. Es verbindet fich mit den meiften nicht-metallifchen Stoffen in 2 verfchiedenen Verhältniffen. Sein Mifchungsgewicht ift 59 und fein Zeichen Sn.

Prüfung. Das reine Zinn erfcheint, wenn es gefchmolzen und in eine Form von Stein oder Metall zu einer platten Scheibe ausgegoffen wird, nach dem Erkalten auf feiner Oberfläche fpiegelglänzend (polirt) und gleichfam amalgamirt. Enthält es aber Blei, Kupfer oder Eifen, fo hat feine Oberfläche eine matte, weifse Farbe und noch mattere einzelne Flecken, die von einer anfangenden Kryftallifation herrühren. Um zu erfahren, welche fremde Metalle im Zinn ent-

halten find, übergiefse man daffelbe in feinem gefchabten oder gefeilten Zuftande mit 6 bis 8 Theilen mäfsig concentrirter Salpeterfäure (von etwa 1,20 bis 1,25 fpec. Gew) Es wird alsbald eine lebhafte Reaction Statt finden und das Zinn in weifses Oxyd verwandelt werden. Man gebe hierauf die ganze Maffe auf ein mit Waffer befeuchtetes Filter von weifsem Druckpapier und fammle die ablaufende klare Flüffigkeit, welche die dem Zinn beigemifcht gewefenen Metalle als Oxyde aufgelöft enthält, in einem reinen Glafe auf. Man verdünne dann diefelbe zuvörderft mit der 3 bis 4fachen Volumenmenge deftillirten Waffers: wird fie dadurch milchig getrübt und in ihr ein weifser Niederfchlag veranlafst, fo ift fie wismuthhaltig. Man prüfe fie hierauf, nachdem fie, wenn es nöthig, nochmals filtrirt worden, 1) auf Bleioxyd, welches durch fchwefelfaures Natron weifs gefällt wird, 2) auf Kupferoxyd, welches mit Eifenkyankalium einen braunrothen oder purpurfarbenen Niederfchlag bildet; ein blauer Niederfchlag zeigt Eifenoxyd an, 3) auf Zinkoxyd, welches von kohlenfaurem Kali als eine weifse pulverige, beim Erhitzen nach dem Trockenen vorübergehend gelb werdende Materie, niedergefchlagen wird, und 4) auf Arfenikoxyd, welches von Schwefelwafferftoffgas zu gelbem Schwefelarfenik gefällt wird und mit Kalkwaffer einen weifsen Niederfchlag bildet, wenn die faure Flüffigkeit, worin es aufgelöft enthalten ift, zuvor mit Kali oder Ammoniak genau neutralifirt worden. Zinn, welches Arfenik enthält, giebt beim Auflöfen in Salzfäure ein ftinkendes Wafferftoffgas aus und hinterläfst braune Flocken, welche auf glühender Kohle einen knoblauchartig riechenden Dampf verbreiten.

Anwendung. Das Zinn wird in metallifcher Form zu Hausgeräthen, und in den Apotheken zu Kochgefäfsen, Deftillirhelmen u. f. w. angewendet. In fein gefeiltem Zuftande wird es innerlich als ein Mittel gegen Würmer gegeben. Ob gepülvertes Zinn, welches man erhält, wenn Zinn gefchmolzen, in einen erwärmten Mörfer gegoffen, fchnell zerrieben und hierauf gefiebt wird, wie Zinnfeile wirke, mögen die Aerzte durch Verfuche entfcheiden.

XII. Kupfer. *Cuprum.*

Synonyme. Aes, Venus.

Gefchichte. Das Kupfer ift feit den älteften Zeiten und, wie es fcheint, früher als das Eifen bekannt gewefen, denn die Waffen und fchneidenden Werkzeuge der älteften Völker beftanden aus Kupfer mit einer kleinen Menge Zinn verfetzt. Die Griechen und Römer erhielten die gröfste Menge ihres Kupfers von der Infel Cypern, woher es denn die Namen *Cyprium*, *Cuprum*, *Kupfer* erhielt.

Vorkommen. Das Kupfer gehört zu den am häufigften verbreiteten Metallen. Es findet fich theils gediegen und zwar in der gröfsten Menge in Amerika, befonders an den Ufern des Fluffes *Ontonagon* und in Sibirien, theils oxydirt und mit Säuren verbunden, als Rothkupfererz und als fchwefelfaures, phosphorfaures, arfenikfaures, kohlenfaures und

kieselsaures Kupferoxyd, theils endlich mit Schwefel verbunden als grau Kupfererz und Kupferkies.

Darstellung. Das meiste Kupfer wird im Grossen aus dem Kupferkiese dargestellt. Dieses Erz wird zu diesem Behufe mit mehr oder weniger Schwefeleisen vermengt, geröstet und mit quarzhaltigen Mineralien niedergeschmolzen, wodurch der sogenannte Kupferstein gebildet wird, aus welchem man durch Rösten (Oxydation seiner Bestandtheile) und nachherige Reduction mit Kohle, unter Zusatz von quarzhaltigen Mineralien, erst das Rohkupfer oder Schwarzkupfer, und endlich durch Schmelzen des letztern, unter Mitwirkung der auf die Oberfläche desselben geblasenen Luft, das Gaarkupfer oder Rosettenkupfer darstellt. Aus dem Rothkupfererz und dem kohlensauren Kupferoxyd wird das Kupfer blofs durch Schmelzen mit Kohle dargestellt. Aus Kupfersalzen, welche im Wasser löslich sind, wie z. B. das schwefelsaure Kupferoxyd, welches durch Oxydation des Schwefelkupfers entsteht, scheidet man das Kupfer durch metallisches Eisen, welches man mit der Kupfersalzauflösung (Cementwasser) in Berührung setzt.

Erklärung. Das Kupfer hat zum Sauerstoff eine schwache Verwandtschaft und entläfst daher denselben schon bei schwacher Glühhitze an den Kohlenstoff der Kohle. Das Eisen zieht den Sauerstoff stärker an, als das Kupfer, oxydirt sich daher, wenn es mit einer Kupferoxydauflösung in Berührung kommt, und scheidet das Kupfer metallisch aus, während das gebildete Eisenoxydul sich mit der Säure verbindet, in welcher das Kupferoxyd aufgelöst war. ($CuO^2_2 + 2\ SO^3 + 2\ Fe = 2\ (FeO + SO^3) + Cu$).

Eigenschaften. Das reine Kupfer hat eine rothe Farbe, ist stark glänzend, sehr hart, jedoch dabei so geschmeidig, dafs es zu sehr dünnen Blättchen (falsches Blattgold) ausgehämmert und zum feinsten Drath ausgezogen werden kann. Sein spec. Gew. beträgt im Mittel 8,8. Es gehört zu den besten Leitern der Wärme und der Elektricität. Es schmilzt bei anfangender Weifsglühhitze und krystallisirt beim langsamen Erkalten in Octaëdern und Würfeln.

Das Kupfer verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur in trockner Luft nicht, in feuchter und mit sauren oder ammoniakalischen Dämpfen geschwängerter Luft aber oxydirt es sich und überzieht sich mit einer grünen Rinde (Grünspan), welche aus Kupferoxyd, Kohlensäure (zuweilen auch Ammoniak) und Wasser besteht. Salzwasser macht das Kupfer positiv elektrisch

und beftimmt es, fich bald mit Chlor zu verbinden, wodurch es zerfreffen wird. Metalle, welche in Berührung mit Kupfer pofitiv elektrifch werden, wie z. B. Zink, Eifen u. f. w., wirken diefer Thätigkeit des Salzwaffers entgegen und fchützen das Kupfer vor Zerftörung, wenn man fie damit mechanifch verbindet. Wird das Kupfer unter dem Zutritt der Luft erhitzt, fo ziehet es rafch Sauerftoff an und verwandelt fich in bräunlich-fchwarzes Oxyd (Kupferhammerfchlag). Wird es im gefchmolzenen Zuftande einem Strom von Sauerftoffgas ausgefetzt, fo entzündet es fich und brennt mit einer rothen, grüngefäumten Flamme. Auf das Waffer und die Wafferftofffäuren wirkt es weder bei niederer, noch bei hoher Temperatur zerfetzend; es löfet fich daher nicht in Salzfäure auf. Es wird aber oxydirt und aufgelöft 1) von erhitzter concentrirter Schwefelfäure, wobei fchweflich-faures Gas entwickelt wird und 2) von Salpeterfäure mit Entwicklung von Salpetergas. Mit dem Sauerftoff und den meiften nichtmetallifchen Stoffen verbindet es fich in 2 verfchiedenen Verhältniffen. Seine Verhältnifszahl ift 64und fein Zeichen Cu.

Prüfung. Das Kupfer enthält zuweilen Silber, Blei und Eifen. Man entdeckt diefe Metalle, wenn das Kupfer in Salpeterfäure aufgelöft und die Auflöfung mit fchwefelfaurem Natron auf Bleioxyd und mit Kochfalz auf Silberoxyd geprüft wird. Veranlaffen diefe Salze eine Trübung oder einen Niederfchlag, fo ift in dem Kupfer Blei und Silber vorhanden. War Eifen vorhanden, fo ftellt fich diefes als ein braunes Oxyd dar, wenn die Kupferauflöfung mit einem Überfchufs von Ätzammoniak, welches das Kupferoxyd zu einer blauen Flüffigkeit auflöft, vermifcht wird. Bleibt kein unauflöslicher Rückftand, fo ift das Kupfer als frei von Eifen zu betrachten. Enthält das Kupfer Zinn und Zink, fo ftellt fich erfteres beim Auflöfen des Kupfers in Salpeterfäure als weifses Zinnoxydhydrat dar; letzteres gehet aber mit in die Auflöfung über, aus welcher es, nach Abfcheidung des Kupferoxyds durch Schwefelwafferftoff, von kohlenfaurem Natron als kohlenfaures Zinkoxyd gefallt werden kann.

Anwendung. Man wendet das reine Kupfer im gemeinen Leben und in den Künften zu gar vielen wichtigen Zwecken an. Die Kochgefäfse, welche man aus ihm zum Gebrauche in der Küche und in den pharmaceutifchen Laboratorien verfertigt, müffen ftets gut mit reinem Zinn überzogen feyn, wenn fie die in ihnen zu bereitenden Speifen und Arzneimittel nicht vergiften follen. (Das Verzinnen gefchieht auf folgende Art: die innere Oberfläche des kupfernen Gefäfses wird mit feinem Sand fo gefcheuert, dafs diefelbe ganz metallifch wird. Hierauf wird fie entweder mit einer concentrirten Auflöfung von Salmiak beftrichen, oder mit gepülvertem Harz überpudert, oder man macht beides. Das ku-

pferne Gefäſs wird dann über Kohlenfeuer ſo weit erhitzt, daſs es auf allen Puncten die Temperatur des ſchmelzenden Zinns, oder etwas darüber annimmt. Nun gieſst man geſchmolzenes Zinn ein und reibt dieſes mit einem groben Wiſchlappen auf der Oberfläche des Kupfers ſo lange umher, bis dieſe überall mit einem Häutchen von Zinn bedeckt iſt, worauf das überflüſſige Zinn abgeſtrichen und ausgegoſſen wird. In dieſem Proceſſe dient der Salmiak zur Auflöſung des ſich beim Erhitzen des Kupfers bildenden Kupferoxyduls und das Harz zur Reduction dieſes Oxyduls. Auch auf contact-elektriſchem Wege kann das Kupfer verzinnt werden. Löſet man nämlich in einem kupfernen Gefäſse Zinn in Salzſäure auf, ſo wird das Kupfer ſo negativ elektriſch, daſs es einen Theil des aufgelöſten Zinnes anzieht und auf ſeiner ganzen Oberfläche vollkommen verzinnt wird.) Das Kupfer dient auch im oxydirten Zuſtande und mit Säuren verbunden zu Malerfarben und mehreren Arzneimitteln. Sie ſind ſtark zuſammenziehend und ſtärkend, äuſsern aber, in groſser Menge genommen, giftige Wirkung. Das beſte Mittel, dieſe zu heben, iſt nach *Orfila's* und *Duval's* Verſuchen eine concentrirte Auflöſung von Zucker in Waſſer, die in Menge eingenommen wird. Der Zucker desoxydirt das Kupferoxyd und macht es dadurch unſchädlich.

XIII. Antimon. *Antimonium. Stibium.*

Synonyme. Spieſsglanz, Spieſsglas, Spieſsglanzkönig, *Regulus antimonii.*

Geſchichte. Das Antimon wurde gegen das Ende des 15ten Jahrhunderts von *Baſil. Valentinus* (ſ. d. *Currus triumphalis antimonii* p. 40—90) dargeſtellt. Das ſchwarzgraue Erz deſſelben war ſchon weit früher bekannt. Die Damen im Morgenlande bedienten ſich deſſelben zum Färben der Augenbraunen, um dadurch der Pupille einen gröſsern Glanz und Wirkung zu ertheilen (ſ. *Plinii hiſt. nat.* XXXII. cap. 6 und das 2te Buch der Könige IX, 30).

Vorkommen. Das Antimon findet ſich faſt in allen Ländern, jedoch nur ſelten gediegen; häufiger aber mit Sauerſtoff als Spieſsglanzocker und Weiſsſpieſsglanzerz, und am häufigſten mit Schwefel verbunden als Roth- und Grauſpieſsglanzerz.

Darſtellung. Es giebt verſchiedene Methoden, das Antimon aus ſeiner Verbindung mit Schwefel, dem Schwefelantimon, metalliſch darzuſtellen. Die leichteſte derſelben iſt folgende: Man pulveriſire und vermenge ſehr genau mit einander 4 Theile Schwefelantimon, 3 Theile rohen Weinſtein und $1\frac{1}{2}$ Theil Salpeter; trage das Gemenge nach und nach, d. h. in kleinen Portionen, in einen glühenden Tiegel ein, laſſe die Maſſe nach dem Verpuffen noch $\frac{1}{2}$ Stunde oder ſo lange im Feuer, bis ſie vollſtändig geſchmolzen iſt, und gieſse ſie dann

in einen Giefspuckel aus, oder laſſe ſie in dem Tiegel kalt werden. Nach dem Erkalten findet man unter einer ſtarren Salzmaſſe einen Metallklumpen, welcher Antimon iſt. Eine andere Methode, dieſes Metall darzuſtellen, beſtehet darin, daſs man Schwefelantimon mit der Hälfte ſeines Gewichtes reiner Eiſenfeile in einem bedeckten Tiegel bis zum Weiſsglühen erhitzt, und dem Gemenge, wenn es im Fluſs iſt, nach und nach $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des Schwefelantimons trockenen Salpeter zuſetzt. Nach dem Erkalten der Maſſe findet man im Tiegel eine Schlacke und auf dem Boden deſſelben Antimon, welches von der Schlacke getrennt wird. Oder man vermengt nach *Berthier* 100 Theile Schwefelantimon mit 60 Theilen Hammerſchlag, 45 Theilen kohlenſaurem Kali (gereinigter Potaſche) und 10 Theilen Kohle und ſchmelzt das Gemenge in einem Tiegel ſo lange, bis es nicht mehr ſchäumet, worauf die feurig flieſsende Maſſe in einen mit Kreide ausgeſtrichenen erwärmten Gieſspuckel ausgegoſſen und das Antimon nach dem Erkalten von der überſtehenden Schlacke getrennt wird. Eine dritte Methode der Darſtellung des Antimons iſt folgende: Man vermengt Spieſsglanzaſche, welche durch Röſten des Schwefelantimons erhalten wird, mit der Hälfte ihres Gewichts pulveriſirten rohen Weinſteins, trägt das Gemenge in einen Schmelztiegel und erhitzt daſſelbe bei nach und nach verſtärktem Feuer ſo lange, bis es in vollkommenem Fluſs iſt. Man erhält die Maſſe ungefähr $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Stunde lang in dünnem Fluſſe und gieſst ſie dann in einen Gieſspuckel aus.

Keine dieſer 3 Methoden giebt ein chemiſch reines Antimon. Das nach der erſten erhaltene enthält Eiſen, Schwefel und zuweilen eine Spur von Arſenik. Das nach der 2ten Methode gewonnene Metall iſt eiſenhaltig, und wird daher in der Pharmacie *Regulus antimonii martialis* genannt, und das auf die letzte Art erhaltene Metall enthält Kalium. Um das auf die eine oder die andere Art dargeſtellte Antimon völlig rein zu erhalten, wird daſſelbe zu feinem Pulver geſtoſsen, mit der Hälfte ſeines Gewichts Antimonoxyd vermengt und das Gemenge in einem Tiegel geſchmolzen. Die fremden Beimiſchungen oxydiren ſich bei dieſer Behandlung auf Koſten des Sauerſtoffs des Oxyds, und der gewonnene Regulus iſt dann rein.

Erklärung. Im ersten Processe der Darstellung des Antimons wird durch die Reaction der Salpetersäure des Salpeters auf die Säure des Weinsteins und den Schwefel des Schwefelantimons schwarzer Fluss (ein Gemenge von kohlensaurem Kali und feinzertheilter Kohle), Schwefelsäure und etwas Antimonoxydul gebildet. Die Kohle des schwarzen Flusses reducirt das Antimonoxydul und einen Theil Kali zu Kalium, welches sich mit dem Schwefel zu Schwefelkalium verbindet, wodurch eine Salzmasse gebildet wird, die aus schwefelsaurem und kohlensaurem Kali, Schwefelkalium und einer nicht unbedeutenden Menge Schwefelantimon besteht, und das metallische Antimon scheidet sich aus.

Im 2ten Processe verbindet sich der Schwefel des Schwefelantimons mit dem Eisen zu Schwefeleisen, wodurch das Antimon in Freiheit gesetzt wird. Der zugesetzte Salpeter oxydirt das Schwefeleisen partiell und begünstigt dadurch die vollkommene Trennung des Antimons, welches im Schwefeleisen lange zertheilt erhalten wird. Bei Anwendung des Hammerschlags, statt des Eisens, dient die Kohle zur Reduction desselben und das kohlensaure Kali zur Erleichterung des Flusses.

Im dritten Processe wird das Oxyd der Spiefsglanzasche, welche schwefelantimonhaltiges Antimonoxyd ist, durch die Kohle der Säure des Weinsteins reducirt, das Schwefelantimon löset sich in dem Kali des Weinsteins auf und ein Theil Kali wird durch die noch vorhandene Kohle zu Kalium desoxydirt, welches sich mit dem Antimon zu einer grauen strahlig krystallinischen Masse verbindet. Legt man diese Masse in Wasser, so oxydirt sich das Kalium heraus, wobei Wasserstoffgas entwickelt wird, welches, wenn das Antimon arsenikhaltig war, Arsenikwasserstoffgas mit sich führt.

Eigenschaften. Das Antimon ist silberweifs, oder, wie es im Handel vorkommt, zinnweifs, stark glänzend, hat eine strahlig blättrige Textur, krystallisirt in regelmäfsigen Octaëdern, ist mäfsig hart, sehr spröde und läfst sich zu Pulver zerreiben. Sein spec. Gew. ist 6,702 bis 6,860. Es schmilzt schon bei +425° Cels. und verwandelt sich bei starker Weifsglühhitze in Dampf, welcher farb- und geruchlos ist, läfst sich daher überdestilliren.

Wird das Antimon unter dem Zutritt der Luft erhitzt, so kommt es zum Kochen, entzündet sich beim Rothglühen und glimmt unter Ausstofsung eines weifsen Rauches, welcher sich auf den kältern, ihn umgebenden, Körpern verdichtet und öfters in weifsen glänzenden Krystallen, die früher unter dem Namen *flores antimonii argentei* oder *Nix antimonii* bekannt waren, anschiefst. Am lebhaftesten verbrennt es, wenn es bis zum Weifsglühen erhitzt wird. Kommt das Antimon im glühenden Zustande mit Wasserdämpfen in Be-

rührung, ſo wird es mit Exploſion oxydirt und in Oxyd verwandelt. Das Antimon verbindet ſich mit dem Sauerſtoff, Chlor, Schwefel und mehreren andern nichtmetalliſchen Stoffen in 3 verſchiedenen Verhältniſſen. Seine Verbindungen mit dem Sauerſtoff ſind ſämmtlich von ſaurer Natur, und die Chloride dieſes Metalls werden daher durch Waſſer zerſetzt, ſo, daſs Antimonoxyde und Salzſäure gebildet werden. Das Atomgewicht des Antimons iſt 64,5 und das Zeichen deſſelben Sb.

Prüfung. Das Antimon iſt, wenn es nicht mit Antimonoxyd geſchmolzen worden, oft mit Eiſen, Kupfer, Blei und Arſenik verunreinigt. Man entdeckt dieſe Metalle, wenn man das gepülverte Antimon bei gelinder Wärme mit mäſsig ſtarker Salpeterſäure behandelt, dann, wenn das Antimon oxydirt iſt, das Ganze mit Waſſer verdünnt und filtrirt, und die filtrirte Flüſſigkeit, welche die fremden Metalle als Oxyde aufgelöſt enthält, auf folgende Art prüfend behandelt: man vermiſche einen Theil der ſauren Flüſſigkeit mit einer Auflöſung von Kyaneiſenkalium; erfolgt ein braunrother Niederſchlag, ſo iſt Kupfer vorhanden, entſtehet ein blauer Niederſchlag, ſo iſt Eiſen gegenwärtig. Den andern Theil der Flüſſigkeit neutraliſire man mit Natron, tröpfele in dieſelbe erſt eine Auflöſung von ſchwefelſaurem Natron und dann etwas ſalpeterſaure Silberſolution; bildet ſich im erſten Falle ein weiſser Niederſchlag, ſo iſt damit die Gegenwart von Blei angezeigt; veranlaſste die Silberſolution einen gelben oder braunen Präcipitat, ſo iſt Arſenik vorhanden. Die nicht ſeltene Gegenwart dieſes Metalles kündigt ſich auch durch einen knoblauchartigen Geruch an, den arſenikhaltiges Antimon verbreitet, wenn es auf der Kohle vor dem Löthrohr bis zum Glühen erhitzt wird.

Anwendung. Aus dem Antimon lieſs man ehemals Becher darſtellen, welche gebraucht wurden, um Wein, den man über Nacht darin ſtehen lieſs, emetiſche Eigenſchaften mitzutheilen. Jetzt wendet man es für ſich nur noch zu Gefäſsen Behufs der Bereitung einiger Antimonpräparate, z. B. des Brechweinſteins an und bedient ſich ſeiner als Zuſatz zum Zinn und Blei, um dieſe Metalle härter zu machen, und zur Darſtellung der Schriftgieſsermaſſe, welche aus Antimon und Blei beſtehet. Mehrere Präparate dieſes Metalles ſind Arzneimittel vom erſten Range.

XIV. Wismuth. *Bismuthum.*

Synonyme. Markaſit, *Marcaſita*, Aſchblei.

Geſchichte. Das Wismuth iſt eins der am längſten bekannten Metalle. Die Alten verwechſelten es jedoch oft mit Zinn, Blei und Antimon. *Stahl* und *Dufay* zeigten zuerſt, im Anfang des 18ten Jahrhunderts, daſs es ein von andern ganz beſtimmt verſchiedenes Metall ſey (ſ. *Koenigs regnum minerale* p. 80 und *Ettmüller's Chemie* p. 321.)

Vorkommen. Es kommt nicht ſehr häufig vor. Es findet ſich meiſtens 1) gediegen, 2) bisweilen mit Schwefel verbunden als Wismuthglanz und 3) ſelten oxydirt als Wismuthocker.

Darſtellung. Das Wismuth wird durch bloſses Schmelzen des gediegenen Wismuths, welcher in Sachſen, Böhmen, Siebenbürgen u. a. a. O. vorkommt, dargeſtellt. Das Schmelzen hat zum Zweck, es von ſeiner Gang- oder Bergart zu befreien. Chemiſch rein, d. h. frei von Arſenik, Eiſen und andern Metallen, erhält man es, wenn man das käufliche Wismuth in Salpeterſäure auflöſt, die Auflöſung mit Waſſer miſcht, welches das Wismuth niederſchlägt, während die andern Metalloxyde aufgelöſt bleiben, darauf den Niederſchlag trocknet, mit etwas ſchwarzem Fluſs vermengt, und das Gemenge in einem Tiegel einer ſchwachen Glühhitze ausſetzt. Das dadurch reducirte Metall ſammelt ſich auf dem Boden des Tiegels und kann nach dem Erkalten durch Waſſer von der aufſitzenden Salzmaſſe befreit werden.

Eigenſchaften. Das Wismuth iſt ſilberweiſs von Farbe, ſieht faſt wie Antimon aus, hat aber einen Stich in Roth und iſt deutlicher kryſtalliniſch. Es iſt ſtark glänzend, ſpröde und kann leicht gepülvert werden. Es kryſtalliſirt in regelmäſsigen Octaëdern und Würfeln und hat einen blättrigen Bruch. Sein ſpec. Gew. iſt 9,83 bis 9,88. Es ſchmilzt bei +246° Celſ., alſo lange vor dem Glühen, und verwandelt ſich beim Weiſsglühen in geruchloſen Dampf, welcher ſich beim Abkühlen zu Blättchen verdichtet.

Wird das Wismuth in freier Luft bis zum Schmelzen erhitzt, ſo ziehet es Sauerſtoff an und verwandelt ſich in ein dunkelbraunes Pulver, Wismuthaſche (*Cinis Bismuthi*) genannt. Steigert man die Erhitzung bis zum Weiſsglühen, ſo entzündet es ſich und verbrennt mit einer kaum wahrnehmbaren blauen Flamme zu Oxyd, welches ſich an kalte Körper als ein lockeres, gelbes Pulver zu ſogenannten Wismuthblumen (*Flores bismuthi*) anlegt. Auf Waſſer wirkt das Wismuth bei keiner Temperatur. Von Salpeterſäure wird es, unter Entwicklung von Salpetergas, oxydirt und aufgelöſt. Die Auflöſung zerfällt beim Vermiſchen mit Waſſer in ein ſchwerlösliches baſiſches und in ein leicht lösliches ſaures Salz. Mit Sauerſtoff, Chlor, Schwefel und den meiſten andern nichtmetalliſchen Stoffen verbindet ſich

das Wismuth nur in einem Verhältniſs. Sein Atomgewicht iſt 71 und ſein Zeichen Bi.

Prüfung und *Anwendung*. Das Wismuth kann mit Kupfer, Blei und Arſenik verunreinigt vorkommen. Man entdeckt dieſe Beimiſchungen auf die beim Antimon angezeigte Art. Sie ſind jedoch für das Wismuthweiſs, welches faſt das einzige officinelle Präparat des Wismuths iſt, nicht nachtheilig, weil ſie bei der Darſtellung deſſelben in der Säure aufgelöſt bleiben. In den Künſten bedient man ſich des Wismuths zur Darſtellung leicht flüſſiger Metallgemiſche, welche theils zum Löthen und zum Abdrucken, theils um Dampfkeſſel vor Zerſpringen zu ſchützen, gebraucht werden. Das bei der Temperatur des kochenden Waſſers ſchmelzende (leicht flüſſige) Metall beſtehet aus 1 Atom Zinn, 1 Atom Blei und 2 Atomen Wismuth.

XV. Arſenik. *Arſenicum.*

Synonyme. Giftmetall, Scherbencobold, Fliegengift, *Cobaltum cryſtalliſatum.*

Geſchichte. Das Arſenik iſt ſeit langer Zeit bekannt. *Ariſtoteles* erwähnt ſeiner Verbindung mit Schwefel, die er Sandarach nennt, und *Dioſcorides* bediente ſich ſchon des Namens *Arſenicum*. *Alb. v. Bollſtaedt*, welcher im 13ten Jahrhundert lebte, ſcheint ein Verfahren gekannt zu haben, das Arſenik durch Schmelzen des weiſsen Arſenikoxydes mit Seife reguliniſch darzuſtellen, doch iſt daſſelbe erſt 1733 genauer und beſtimmter von *Brandt* dargeſtellt und unterſucht worden (ſ. *Acta litteraria et ſcientiarum ſuec.* Bd. III. J. 1755, ferner *Bollſtaedt de Alchimia* Bd. XXI. S. 9. *P. Dioſcoridei Anazarbei de materia medica L. V. interpret. Marc. Virgilio; Colon.* 1529. *Avicenna liber canonis; Venet.* 1562).

Vorkommen. Das Arſenik findet ſich 1) gediegen als Scherbenkobalt, 2) oxydirt als arſenige Säure und Arſenikſäure, verbunden mit alkaliſchen Erden und mit Metalloxyden, und 3) verbunden mit Schwefel und verſchiedenen Metallen.

Darſtellung. Man erhält das Arſenik am leichteſten, wenn man geſtückelten Scherbenkobalt in einer gläſernen Retorte eine Zeit lang glüht. Das reine Arſenik verwandelt ſich in Dampf, welcher ſich im Gewölbe der Retorte zu einer ſtahlgrauen metalliſch glänzenden Maſſe verdichtet. Der Rückſtand beſtehet aus arſenikhaltigem Eiſen und andern Metallen. Oder man vermengt weiſses Arſenik (arſenige Säure) mit Kohle oder ſchwarzem Fluſs und erhitzt das Gemenge in einer gläſernen Retorte oder Röhre ſo lange, bis ſich nichts mehr ſublimirt. Die Retorte wird dann zerſchlagen und das Sublimat herausgenommen.

Erklärung. Die arsenige Säure wird von der Kohle, von fetten Ölen und von schwarzem Fluss in hoher Temperatur desoxydirt und dabei das reducirte Metall in Dampf verwandelt, welcher sich im kältern Theile des Apparats zu einer grauen metallisch-glänzenden Masse verdichtet. Wie ganz kleine (unwägbare) Mengen von arseniger Säure zu reduciren sind, soll bei der arsenigen Säure selbst angezeigt werden.

Eigenschaften. Das Arsenik ist stahlgrau von Farbe, stark glänzend, von blättrigem Gefüge und von 5,70 (nach *Guibourt* von 5,95 und nach *Bergmann* von 8,31) spec. Gew. Es ist sehr flüchtig; verdampft schon bei + 180° Cels. ohne zu schmelzen; soll jedoch unter starkem Druck geschmolzen und dann in Formen ausgegossen werden können. Nach Aussage eines zuverlässigen und trefflichen Naturforschers, leitet reines Arsenik die Elektricität nicht. Es läfst sich leicht zerreiben und zerstofsen, erhitzt sich aber dabei oft bis zur Entzündung.

Das Arsenik zieht den Sauerstoff sehr begierig an und oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, bisweilen blofs auf seiner Oberfläche, zuweilen auch ganz, wobei es zu einem schwarzen Pulver zerfällt, welches Einige für ein Suboxyd, Andere für ein Gemenge von Metall und arseniger Säure halten. Wird es an der Luft erhitzt, so verflüchtigt es sich in weifsen Dämpfen, die einen starken knoblauch- oder phosphorartigen Geruch verbreiten. Bei starker Hitze entzündet es sich und brennt mit blafsblauer Farbe zu arseniger Säure. Wird es mit Salpeter gemengt und angezündet, so verpufft es mit Heftigkeit und verwandelt sich auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure in Arseniksäure, welche mit dem Kali des Salpeters in Verbindung tritt. Noch rascher und mit der heftigsten Verpuffung oxydirt es sich, wenn es mit chlorsaurem Kali gemengt und das Gemenge mit einem Hammer geschlagen wird. Es verbindet sich mit fast allen Elementarstoffen, selbst mit dem Wasserstoff, in 2 bis 3 verschiedenen Verhältnissen, und bildet im oxydirten Zustande als arsenige Säure oder Arseniksäure mit den verschiedenen basischen Oxyden Salze, welche in ihrer Form ganz den phosphorigsauren oder phosphorsauren Verbindungen ähnlich sind. Das einfache Atomgewicht des Arseniks ist 37,6, das doppelte 75,2 und das Zeichen desselben As.

Prüfung. Sollte man Ursache haben, zu vermuthen, dass das zu einem chemischen Zwecke bestimmte Arsenik mit andern Metallen verunreinigt seyn möchte, so erhitze man eine kleine Menge desselben lange genug in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre. Bleibt ein Rückstand, welcher sich bei fortgesetzter Erhitzung nicht verflüchtigt, so enthält es irgend einen fremden Stoff, dessen Natur weiter untersucht werden muss.

Anwendung. Man macht vom metallischen Arsenik wenig Anwendung. Man hält es vorräthig und verkauft es bloss unter dem Namen Fliegengift zum Tödten der Fliegen. Der arsenigen Säure bedient man sich, in sehr kleinen Gaben, zur Heilung intermittirender Fieber. Diese Anwendung fordert die grösste Vorsicht, denn das Arsenik und noch mehr die Oxyde desselben, sind ausserordentlich giftig.

XVI. Blei. *Plumbum.*

Synonyme. Saturnus.

Geschichte. Das Blei gehört ebenfalls zu den am längsten bekannten Metallen; denn es wird schon in dem 4ten Buch Mosis, Cap. 31. V. 22 erwähnt.

Vorkommen. Das Blei kommt nur selten gediegen, sondern gewöhnlich mit Schwefel verbunden als Bleiglanz vor. Seltner findet es sich als Oxyd und dann immer mit Säuren, z. B. Kohlensäure, Phosgensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Chromsäure und Molybdänsäure verbunden.

Darstellung. Das im Handel vorkommende Blei wird aus Bleiglanz durch Rösten desselben in einem Reverberirofen mit niedrigem Gewölbe dargestellt. Oder man schmelzt die beim Abtreiben des silberhaltigen Bleis gebildete Glätte (Bleioxyd) in einem Schacht- oder Flammofen mit Kohle und einem Zusatz von Kalk ein. Chemisch reines Blei erhält man, wenn man salpetersaures Bleioxyd, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt worden, gepulvert in einem Tiegel bis zur Verjagung der Salpetersäure erhitzt und dann mit etwas schwarzem Fluss (oder Kohlenpulver und Kochsalz) niedergeschmolzen wird, wodurch das Blei sich reducirt.

Erklärung. Beim Rösten des Bleiglanzes wird der Schwefel und ein Theil des Bleis verbrannt, ein anderer Theil des Bleis aber metallisch ausgeschieden. Was als schwefelsaures Bleioxyd zurückbleibt, wird durch Behandlung mit Kohle und Kalk reducirt, wobei Schwefelcalcium erzeugt wird.

Eigenschaften. Das Blei hat eine bläulich grauweisse Farbe, ist stark glänzend und, wenn es nicht

zu schnell abgekühlt worden, so weich, daſs es ſich wie naſſes Leder biegen läſst. Es färbt, auf Papier gerieben, ab, läſst ſich zu dünnen Blättchen ſtrecken, aber nicht zu feinem Drath ziehen. Sein ſpec. Gew. iſt 11,35 bis 11,44. Es ſchmilzt bei ungefähr + 324° Celſ. und kommt beim Weiſsglühen ins Kochen. Wird es langſam abgekühlt, ſo kryſtalliſirt es in Octaëdern oder 4ſeitigen Pyramiden.

An der Luft oxydirt ſich das Blei und überzieht ſich mit einer grauen Rinde, welche beim ſchwachen Erhitzen an Dicke zunimmt. Wird das Blei an der Luft geſchmolzen, ſo verwandelt es ſich in ein graues Pulver, Bleiaſche (*Cinis plumbi*), welches bei fortgeſetzter Erhitzung zu gelbem Bleioxyd (Maſſikot) wird. Waſſer und gewäſſerte Waſſerſtoffſäuren werden vom Blei nicht zerſetzt; Salpeterſäure oxydirt daſſelbe und löſet es auf. Das Blei verbindet ſich mit dem Sauerſtoff in 3 verſchiedenen Verhältniſſen, mit den meiſten übrigen Elementarſtoffen aber nur in einem Verhältniſſe. Sein Atomgewicht iſt 103,5 und ſein Zeichen Pb.

Prüfung. Das im Handel vorkommende Blei enthält nicht ſelten etwas Kupfer, Eiſen und Silber. Man entdeckt dieſe fremden Metalle, wenn man das Blei in Salpeterſäure auflöſt, die Auflöſung mit Natron neutraliſirt, das Bleioxyd durch ſchwefelſaures Natron niederſchlägt und die von dem Niederſchlag durch Filtriren getrennte Flüſſigkeit mit Kochſalz auf Silber und mit Kyaneiſenkalium auf Kupfer und Eiſen prüft.

Anwendung. Das Blei wird bekanntlich für ſich zum Dachdecken, zu Waſſerbehältern und Waſſerleitungsröhren, zu Kugeln, Schrot u. ſ. w. und als Oxyd theils für ſich, theils in Verbindung mit Säuren als Heilmittel äuſserlich und auch, jedoch nur ſelten, innerlich angewendet. Die meiſten Präparate, beſonders die Oxyde und Salze des Bleis wirken giftig. Die Gegenwart der letztern in irgend einer Flüſſigkeit, z. B. Wein, Eſſig u. dgl., entdeckt man durch Hydrothionſäure und ſchwefelſaures Natron. Die Bleiauflöſungen werden nämlich von erſterem ſchwarzbraun und von letzterem weiſs niedergeſchlagen.

XVII. Queckſilber. *Hydrargyrum.*

Synonyme. Waſſerſilber, *Mercurius* (*vivus*), *Argentum vivum.*

Geſchichte. Das Queckſilber iſt ſeit den älteſten Zeiten bekannt, denn ſchon *Philippus Komicus* und *Ariſtoteles* erwähnen deſſelben in ihren Schriften.

Vorkommen. Das Queckſilber findet ſich ziemlich häufig bei *Almaden* in Spanien, bei *Idria* in Krain, bei *Friaul*

in Istrien, im *Zweibrückischen*, in verschiedenen Orten in Ost- und Westindien u. s. w. und kommt theils gediegen, theils verbunden 1) mit Schwefel als Zinnober, 2) mit Schwefelkohlenstoff als Quecksilberlebererz und 3) mit Chlor als Quecksilberhornerz vor.

Darstellung. Das gediegene Quecksilber wird von seiner Gangart entweder durch Schlämmen oder durch Destillation befreit. Aus dem Zinnober wird das Quecksilber entweder durch Rösten in eigenen Oefen oder durch Destillation mit Kalk oder Eisen dargestellt.

Das im Handel vorkommende Quecksilber ist selten ganz rein und wird sogar oft absichtlich mit Wismuth und Blei verfälscht. Findet sich bei seiner Prüfung irgend ein fremdes Metall in ihm, so muss es umdestillirt werden, was am leichtesten geschieht, wenn eine Quantität von 2 — 3 — 5 Pfund Quecksilber in einer (kleinen) Glasretorte mit dem 4ten Theil seines Gewichts grober Eisenfeile (welche das Verdampfen des Quecksilbers beschleunigt und das Aufspritzen desselben verhindert) in Berührung gesetzt wird. Man bringt die Retorte mit ihrem Inhalte entweder in eine (kleine) Sandkapelle oder noch besser auf einem Drathkorb über freies Kohlenfeuer, umgiebt den Hals desselben mit Papier und legt eine mit Wasser halb gefüllte Vorlage unlutirt an. Der Hals der Retorte muss so weit in die Vorlage eingeführt werden, dass seine Mündung über dem Wasser stehet, damit das destillirende heisse Quecksilber nicht unmittelbar aufs Glas abfalle, wodurch die Vorlage zersprengt werden würde. Man giebt hierauf vorsichtig nach und nach verstärktes Feuer, bis das Quecksilber kocht, und unterhält dasselbe bei diesem Grade so lange, bis alles Quecksilber überdestillirt ist, welches alsdann von Wasser befreit und getrocknet wird.

Man hat beobachtet, dass bei der Destillation des unreinen Quecksilbers auch andere Metalle, z. B. Wismuth und Zink, mit verdampfen und übergehen, und es kann daher durch die eben beschriebene Operation kein chemisch reines Quecksilber gewonnen werden. Man erhält dieses nur, wenn man reinen Zinnober, mit der Hälfte seines Gewichts Kalk oder Eisenfeile vermengt, destillirt, oder Quecksilberchlorid (Sublimat) mit Wasser und metallischem Eisen in einem eisernen Gefässe kocht und das dadurch reducirte Quecksilber mit etwas Salzsäure und Wasser wäscht.

Die von Andern vorgeschlagene Reinigung des Queckſilbers durch Behandlung deſſelben mit Schwefelſäure, Salpeterſäure oder Queckſilberchlorid in Waſſer gelöſt, entſpricht ihrem Zwecke nicht, weil das Queckſilber die meiſten Metalle gegen die oxydirende oder löſende Kraft der Säure ſchützt.

Erklärung. Wenn Zinnober unter dem Zutritte der Luft geröſtet wird, ſo oxydirt ſich der Schwefel zu ſchwefliger Säure, welche gasförmig entweicht und das Queckſilber wird frei. Bei der Behandlung des Zinnobers mit Kalk oder Eiſen, wird Schwefelcalcium oder Schwefeleiſen und beim Kochen des Queckſilberchlorids mit Eiſen, Eiſenchlorid gebildet und ſo das (an Schwefel oder Chlor gebundene) Queckſilber in Freiheit geſetzt.

Eigenſchaften. Das Queckſilber iſt bei der gewöhnlichen Temperatur tropfbarflüſſig und erſtarrt erſt bei — 40° Celſ. zu einer geſchmeidigen weichen Maſſe. Es iſt im flüſſigen Zuſtande ſilberweiſs und ſpiegelglänzend, verliert aber, wenn es mit pulverigen Körpern oder Fett u. ſ. w. anhaltend gerieben und dadurch möglichſt fein zertheilt wird, ſeinen flüſſigen Zuſtand, ſeinen Glanz und wird zu einem grauen Pulver (*Mortificatio mercurii*), welches jedoch bei Entfernung der fremden Körper wieder in den metalliſchen und flüſſigen Zuſtand übergeht (*Revivificatio mercurii*). Das ſpec. Gew. des flüſſigen Queckſilbers iſt 13,5 bis 13,6, das des erſtarrten 14,391. Das Queckſilber leitet ſehr gut die Wärme und wird von derſelben in allen Temperaturen bis zu ſeinem Siedepunct, welcher zwiſchen + 356 und 360° Celſ. liegt, gleichförmig ausgedehnt; es eignet ſich daher ganz vorzüglich zum Meſſen der Temperaturen. Auch bei niedrigen Temperaturen verdampft das Queckſilber und in ſehr bedeutender Menge, wenn es von Waſſerdämpfen getroffen wird oder mit faulem Waſſer in Berührung ſtehet.

Das Queckſilber hält ſich an der Luft, im Waſſer und in den Waſſerſtoffſäuren unverändert. Es oxydirt ſich jedoch, wenn es unter dem Zutritt der Luft lange und anhaltend gekocht wird; ſein Oxyd wird aber bei einer höhern Temperatur wieder reducirt, d. h. es zerfällt in Sauerſtoffgas und Queckſilber. Salpeterſäure und concentrirte Schwefelſäure oxydiren und löſen das Queckſilber auf. Es verbindet ſich mit Sauerſtoff und den Salzzeugern in 2 verſchiedenen Verhältniſſen. Mit ſehr vielen Metallen bildet es eigne Legirungen, wel-

che *Amalgame* genannt werden. Sein Atomgewicht ist 201 und sein Zeichen Hy.

Prüfung. Wenn das Quecksilber rein ist, so hat es eine spiegelglänzende Oberfläche, ist leicht beweglich und dünnflüssig. Ist es mit andern Metallen verunreinigt, so ist es dickflüssig und zähe und bildet Tropfen, welche beim langsamen Ablaufen auf der trocknen Haut sich nach hinten zuspitzen oder einen Schwanz hinter sich lassen. Auch bildet solches Quecksilber beim Schütteln mit atmosphärischer Luft in einem ganz reinen und trockenen Glase ein graues Pulver und hinterläſst, wenn es durch Hitze verflüchtigt wird, einen metallischen Rückstand.

Anwendung. Das Quecksilber ist ein sehr wichtiges und nützliches Metall. Man bedient sich desselben zum Ausziehen des Goldes und des Silbers aus ihren Erzen, zum Vergolden und, in Verbindung mit Zinn, zum Belegen der Spiegel u. s. w. Auch als Arzneimittel wird es zuweilen für sich, in den meisten Fällen aber nur in feinzertheiltem, mit andern Körpern gemengtem Zustande z. B. zerrieben 1) mit gepülverten Krebsaugen als *Aethiops alcoholisatus*, 2) mit Graphit als *Aethiops graphiticus*, 3) mit Zucker als *Aethiops saccharatus*, 4) mit Gummischleim als *Aethiops* oder *Mercurius gummosus* innerlich und, mit Fett abgerieben als *Unguentum mercuriale* äuſserlich angewendet. Auch läſst man es mit Wasser kochen und dieses als Wurmmittel trinken. Die Verbindungen des Quecksilbers mit dem Sauerstoff und Chlor gehören zu den wichtigsten und wirksamsten Arzneimitteln.

XVIII. Silber. *Argentum.*

Synonyme. Luna, Diana.

Geschichte und *Vorkommen.* Das Silber gehört zu den seit den ältesten Zeiten bekannten edlen Metallen. Es kommt gediegen und theils ziemlich rein, theils in Verbindung mit Gold, Quecksilber, Antimon oder Arsenik vor. Am häufigsten findet es sich zerbunden 1) mit Schwefel als Schwefelsilber entweder allein, oder mit andern Schwefelmetallen, als Kupfer, Blei, Antimon u. s. w. gemischt und 2) jedoch selten mit Chlor als Hornsilber.

Darstellung. Um das Silber aus dem Bleiglanze zu erhalten, wird derselbe zuerst gepocht und geschlämmt, dann in eignen Oefen geröstet, damit der Schwefel verbrenne, und hierauf mit Kohle niedergeschmolzen. Man erhält dadurch silberhaltiges Blei, welches nachher auf dem sogenannten Treibheerde abgetrieben, d. h. so lange geschmolzen und fortwährend einem Strom von Luft ausgesetzt wird, bis das Blei und die andern vorhandenen unedlen Metalle (Kupfer, Eisen und Zink) sich oxydirt haben, worauf das Silber fast rein zurückbleibt. Das oxydirte Blei flieſst in diesem Processe mit den andern Oxyden als eine halbverglaste

Masse, die man *Glätte* nennt, ab. — Aus silberhaltigem Kupfer scheidet man das Silber durch den Seigerungsprocess, d. h. man schmilzt dasselbe mit Blei zusammen, erhitzt hierauf das erstarrte Bleikupfer anfangs gelinde, dann nach und nach stärker, damit das Blei mit dem Silber herausschmelze, das Kupfer aber zurückbleibe, worauf das silberhaltige Blei abgetrieben wird. — Aus den andern Silbererzen wird das Silber durch Amalgamation geschieden. Man röstet nämlich die chlor- und schwefelhaltigen Silbererze mit Kochsalz und Schwefelkies (wenn sie diesen nicht schon enthalten), damit alles Silber in Chlorsilber verwandelt werde, läfst dann die geröstete Masse zu feinem Pulver mahlen, macht dieses mit Wasser zu einem dünnen Brei, fügt dann demselben metallisches Eisen in Stücken und endlich Quecksilber zu, und setzt das Ganze in Tonnen, welche durch ein Wasserrad um ihre Axe gedreht werden können, in lang anhaltende Bewegung. Das Eisen reducirt das Chlorsilber, und das Quecksilber nimmt das abgeschiedene Silber auf und bildet damit ein flüssiges Silberamalgam. Letzteres wird hierauf von der erdigen Breimasse abgelassen und durch ein dünnes Fell geprefst, worin eine feste Verbindung von Silber mit Quecksilber zurückbleibt, die durch Destillation in eigenen Apparaten zersetzt wird. Das destillirende Quecksilber wird in Wasser aufgefangen und die zurückbleibende poröse Silbermasse, wenn sie noch Kupfer enthält, mit Blei abgetrieben.

Zum rein- und pharmaceutisch-chemischen Gebrauche stellt man das Silber aus dem ausgeprägten Silber dar. Man löse dasselbe in einem Glaskolben unter Mitwirkung von gelinder Wärme in mäfsig starker reiner Salpetersäure (von 1,20 bis 1,25 spec. Gew.) auf, verdünne die Auflösung mit der 6 bis 8fachen Menge destillirten Wassers, filtrire dieselbe und vermische sie hierauf unter fleifsigem Umrühren mit einer filtrirten warmen Auflösung von Kochsalz in Wasser so lange, als noch ein weifser Niederschlag erfolgt. Dieser Niederschlag ist Chlorsilber; die überstehende Flüssigkeit enthält salpetersaures Natron und die bei der Auflösung des Silbers gebildeten Salze derjenigen Metalle, welche mit dem Silber verbunden waren (Kupfer, zuweilen etwas Quecksilber u. s. w.). Man trenne dieselbe von dem Niederschlage, wasche diesen zu wiederholten Malen mit kochendem Wasser aus und trockne ihn. Um nun

das Silber daraus darzustellen, bringe man in einem hessischen Tiegel soviel gereinigte Potasche (kohlensaures Kali), als das Gewicht des trocknen Hornsilbers beträgt, in glühenden Fluſs und trage das Hornsilber in kleinen Portionen (löffelweise) in die flieſsende Masse, so daſs erstere immer in die Mitte des letztern kommt. Nachdem alles Silbersalz eingetragen worden, verstärke man die Hitze bis zum Schmelzen des Silbers zu einer Masse. Nach dem Erkalten des Tiegels trenne man das Silber durch Waschen mit Wasser von den adhärirenden, salzigen Theilen.

Man kann zum Oxydiren und Auflösen des (kupferhaltigen) Silbers, statt der Salpetersäure, concentrirte Schwefelsäure anwenden. Man erhitzt das Silber mit 2—3 Theilen concentrirter Schwefelsäure, die mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt ist, in einem Glaskolben oder einer Porcellanschüssel, unter öfterm Umrühren so lange, bis alles Metall zerfressen und in schwefelsaures Salz verwandelt ist. Die Salzmasse wird hierauf mit 8—12 Theilen Wasser verdünnt und mit einem Stück metallischen Kupfers in Berührung gesetzt, oder in einen starken kupfernen Kessel gegeben und damit so lange erhitzt, bis eine kleine Probe der Flüssigkeit von Kochsalzauflösung nicht mehr niedergeschlagen wird, worauf man die überstehende Flüssigkeit, welche schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol) aufgelöst enthält, von dem ausgefällten Silber abgieſst, dieses mehreremal mit Wasser auswäscht, trocknet und dann mit etwas Salpeter zu einer Masse schmilzt. Die von dem Silber abgegossene blaue Flüssigkeit wird durch Verdunsten eingeengt, damit der Kupfervitriol herauskrystallisire und als solcher benutzt werde.

Erklärung. Silber und Kupfer werden von der Salpetersäure und von der Schwefelsäure oxydirt und aufgelöst, wobei ein Theil der Salpetersäure zu Salpetergas und ein Theil der Schwefelsäure zu schwefeliger Säure reducirt wird. Kommt eine solche Kupfersilberauflösung mit Kochsalz in Berührung, so verlassen der Sauerstoff und die Säure des Silbersalzes das Silber und vereinigen sich mit dem Natrium des Kochsalzes zu Natronsalz. Gleichzeitig verbindet sich das Chlor des Kochsalzes mit dem Silber zu Chlorsilber, welches sich als eine in Wasser absolut unlösliche Verbindung aus der Flüssigkeit niederschlägt, während das Kupfer als Oxyd aufgelöst zurückbleibt. Wird nun das Chlorsilber mit kohlensaurem Kali (oder Natron) geschmolzen, so tritt das Chlor des erstern an das Kalium (oder Natrium) des letztern, wodurch Chlorkalium (oder Chlornatrium) gebildet, das Silber aber

geſchieden und der Sauerſtoff und die Kohlenſäure des Kali (oder Natron) in Freiheit geſetzt werden $(AgO + NO^5) + NACl = (NaO + NO^5) + AgCl$ und $2AgCl + (2KO + CO^4 = 2KCl + 2Ag + O + CO^4)$.

Kommt in Waſſer gelöſtes Silberſalz mit metalliſchem Kupfer in Berührung, ſo ziehet dieſes den Sauerſtoff und die Säure des Silberſalzes an, wodurch das Silber metalliſch gefällt und ein in Waſſer gelöſt bleibendes Kupferſalz gebildet wird. $2(AgO + NO^3$ oder $AgO + SO^3) + Cu = CuO^2 + 2NO^5$ oder $CuO^2 + 2SO^3) + 2Ag.)$

Das Chlorſilber wird auch durch Zink und Eiſen reducirt, wenn es mit einem dieſer Metalle und etwas Waſſer, welches ſchwach mit Salzſäure angeſäuert iſt, in Berührung geſetzt wird. Denn $AgCl + Zn$ oder $Fe = ZnCh$ oder $FeCh + Ag$.

Eigenſchaften. Das Silber hat eine vollkommen weiſse Farbe und nimmt die ſchönſte Politur an. Es iſt härter als Gold, aber weicher als Kupfer und iſt, nach dem Golde, das geſchmeidigſte aller Metalle; es kann zu den feinſten Blättchen (Blattſilber, *Argentum foliatum*) geſchlagen werden und 1 Gran Silber läſst ſich zu einem 400 Fuſs langen Drath ausziehen. Es ſchmilzt bei heller Rothglühhitze und verflüchtigt ſich in der Flamme des Knallgasgebläſes. Im ſchmelzenden Zuſtand abſorbirt es aus der Luft Sauerſtoffgas, welches es beim Erſtarren wieder entläſst, wobei bisweilen Silber verſpritzt. Beim langſamen Erſtarren kryſtalliſirt es in Oktaëdern und Würfeln. Sein ſpec. Gew. iſt 10,47 bis 10,54.

Das Silber bleibt bei jeder Temperatur an der Luft unverändert und wirkt weder auf Waſſer, noch auf Waſſerſtoffſäuren. Es wird aber in der Wärme von concentrirter Schwefelſäure und ſchon bei gewöhnlicher Temperatur von Salpeterſäure oxydirt und dabei in ſchwefelſaures oder ſalpeterſaures Silberoxyd verwandelt. Es verbindet ſich mit dem Sauerſtoff in 2 verſchiedenen Verhältniſſen, mit den Salzzeugern aber und mit Schwefel, Selen u. ſ. w. nur in einem Verhältniſſe. Sein Atomgewicht iſt 108 und ſein Zeichen Ag.

Prüfung. Wenn das Silber rein iſt, ſo löſet es ſich in chemiſch reiner Salpeterſäure vollſtändig zu einer ganz farbloſen Flüſſigkeit auf. Enthält es Zinn, ſo bleibt ein weiſses in Säuren unauflösliches Zinnoxyd (Zinnſäure) zurück. Enthält es Blei oder Kupfer, ſo giebt die Auflöſung im erſten Falle mit ſchwefelſaurem Silberoxyd einen weiſsen Niederſchlag und im zweiten Falle wird ſie vom überſchüſſig zugeſetzten Ammoniak blau gefärbt.

Anwendung. Zu Münzen und Geräthſchaften. In der Pharmacie wird zuweilen noch das Blattſilber zum Verſil-

bern der Pillen gebraucht. Das salpetersaure Silberoxyd ist fast das einzige officinelle Präparat des Silbers. Dasselbe wird nicht nur als äusserliches Aetzmittel, sondern auch innerlich als ein Heilmittel angewendet. Es soll krampfstillend, nervenstärkend und zusammenziehend wirken.

XIX. Gold. *Aurum.*

Synonyme. Sol, Sonne oder König der Metalle.

Geschichte. Das Gold gehört, wie das Silber, zu den ältesten Metallen und es wird seiner in mehreren Stellen der Bibel und in vielen Schriften der Griechen und Römer erwähnt.

Vorkommen. Das Gold findet sich fast überall, aber immer nur in kleinen Mengen. Es kommt meistens gediegen, theils rein, theils mit Schwefel- und Arsenikmetallen gemischt vor. In der gröfsten Menge findet es sich im südlichen Amerika und am Ural, wo es in Körnern von verschiedener Gröfse (oft auch in grofsen Masfen von mehreren Pfunden) mit Grus, Quarz oder Sand und Erde gemengt angetroffen wird.

Darstellung. Man trennt das gediegene Gold aus seinen Erzen, nachdem diese gepocht und geschlämmt worden sind, entweder durch Schütteln mit Quecksilber, oder durch Schmelzen mit Blei, und zersetzt hierauf das Goldamalgam durch Destillation und das Goldblei durch Abtreiben, wo dann das Gold regulinisch zurückbleibt.

Will man chemisch reines Gold darstellen, so löse man das im Handel vorkommende Gold, welches bald Kupfer, bald Silber und oft beide zugleich enthält, in Königswasser auf, verdünne die Auflösung mit Wasser, filtrire dieselbe und vermische sie hierauf so lange mit einer Auflösung von Eisenvitriol, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Der Niederschlag ist metallisches Gold. Man digerire denselben mit schwacher Salzsäure, wasche ihn mit Wasser aus und schmelze ihn mit etwas Salpeter und Borax zu einer Masse zusammen.

Erklärung. Wenn silber- oder kupferhaltiges oder silberkupferhaltiges Gold mit Königswasser in Berührung gesetzt wird, so entstehet Chlorsilber, Chlorkupfer und Chlorgold. Ersteres bleibt unaufgelöst zurück (kann daher auf dem Filter gesammelt und gelegentlich auf Silber benutzt werden), während die beiden andern Chloride sich in dem im Königswasser vorhandenen Wasser auflösen. Wird nun diese Auflösung mit Eisenvitriol oder einem andern Eisenoxydulsalz vermischt, so entziehet das Eisenoxydul des Eisensalzes dem Golde — aber nicht dem Kupfer — das Chlor, wodurch

das Gold metalliſch gefällt, das Eiſenoxydul aber in Eiſenoxyd und Chloreiſen verwandelt wird. ($AuCl + 3 (FeO + SO^3) = (Fe^2O^3 + 3\ SO^3) + FeCl + Au$). Man kann die kupferhaltige Goldauflöſung auch durch Kochen mit Oxalſäure (CO^3) zerſetzen, in welchem Falle das Chlor des Chlorgoldes durch den Waſſerſtoff eines Theiles des Waſſers in Salzſäure, die Oxalſäure aber durch den freigewordenen Sauerſtoff in Kohlenſäure verwandelt und das Gold metalliſch ausgeſchieden wird, denn $AuCl + HO + CO^3 = HCh + CO^4 + Au$.

Eigenſchaften. Das Gold hat eine eigenthümliche gelbe Farbe und ſtarken Glanz, iſt im reinen Zuſtande faſt ſo weich wie Blei und iſt von allen Metallen das geſchmeidigſte. Seine Dehnbarkeit iſt ſo groſs, daſs ein Gran Gold zu einem 500 Fuſs langen Drathe ausgezogen und zu einem Blättchen von 57 Quadratzoll ausgeſchlagen werden kann. Sein ſpec. Gew. iſt 19,4 bis 19,65. Es ſchmilzt ſchwerer als Silber und Kupfer, leuchtet, wenn es im Fluſs iſt, mit meergrüner Farbe, und verdunſtet, wenn es vor der Flamme des Knallgasgebläſes geſchmolzen wird.

Das Gold erleidet weder an der Luft, noch im Feuer eine Veränderung und wird weder vom Waſſer, noch von den einfachen Sauerſtoff- und Waſſerſtoffſäuren angegriffen. Seine Auflöſungsmittel ſind Chlor und Brom oder Königswaſſer. Das Gold verbindet ſich mit dem Sauerſtoff und den Salzzeugern, ſowie mit Schwefel in 2 verſchiedenen Verhältniſſen, die ſich numeriſch am leichteſten angeben laſſen, wenn man das Atomgewicht des Goldes = 198,9 ſetzt. Eigentlich iſt es nur 66,3. Das Zeichen des Goldes iſt Au.

Prüfung. Will man das Gold auf ſeine Reinheit prüfen, ſo löſe man es in Königswaſſer auf. Bleibt ein weiſser pulveriger Rückſtand (Chlorſilber), ſo enthält es Silber. Die Auflöſung vermiſche man mit einem Ueberſchuſs von Ammoniak, wodurch Knallgold als ein bräunlich gelber Niederſchlag gebildet wird, und filtrire das Ganze. Erſcheint die durchgelaufene Flüſſigkeit blau gefärbt, ſo iſt im Golde Kupfer vorhanden. — Das Knallgold iſt goldſaures Ammoniak ($= \overset{3}{HN} + AuO^3$), welches durch Digeſtion mit verdünnter Salzſäure und gleichzeitig in Berührung mit Zink oder Eiſen wieder zerſetzt und auf metalliſches Gold benutzt werden kann.

Anwendung. Der Nutzen des Goldes iſt allgemein bekannt. In neuerer Zeit hat man verſucht, verſchiedene Goldpräparate in der Medicin und zwar gegen ſyphilitiſche Krankheiten ſtatt des Queckſilbers anzuwenden.

XX. Platin. *Platinum.*

Synonyme. Platina, Weiſsgold, klein Silber.

Geſchichte. Das Platin wurde zuerſt 1741 von einem Engländer *Wood* nach Europa gebracht, nachher von dem ſpaniſchen Mathematiker *Ulloa* beſchrieben und hierauf von *Scheffer* (ſ. Abhandl. d. ſchwed. Akademie d. Wiſſenſch. 1752) und *Lewis* (*Philosophical Transactions*) näher unterſucht und als ein eignes Metall erkannt. *Wollaſton* und *Tennant* fanden zu Anfange dieſes Jahrhunderts in dem Platinerze, auſser dem Platin, noch 4 andere eigene Metalle, welche dem Platin ſelbſt mehr oder weniger ähnlich ſind, und *Döbereiner* entdeckte darin 1819 noch ein ſechſtes Metall, das jedoch, wegen zu geringer Menge, in welcher es erhalten wurde, nicht näher unterſucht werden konnte, welches aber dasjenige Metall zu ſeyn ſcheint, was neuerlichſt *Oſann* in dem Uralſchen Platinerz aufgefunden und *Pluran* genannt hat. Die genaueſte Unterſuchung der chemiſchen Verhältniſſe des Platins und der mit demſelben vorkommenden 4 andern Metallen, des Palladiums, Rhodiums, Iridiums und Osmiums verdanken wir *Prouſt, Vauquelin, Edm. Davy, Wollaſton, Tennant* und beſonders *Berzelius* (*Klaproth's* chem. Wörterbuch und *Poggendorfs* Annalen der Phyſik. J. 1828 u. 1829.) Von ganz neuen Eigenſchaften des Platins, die *Döbereiner* entdeckt und ſtudirt hat (ſ. d. Beiträge zur phyſik. Chemie Heft 1 u. 2) in der Folge.

Vorkommen. Das Platina kommt nur gediegen theils in rundlichen, theils in platten Körnern in mechaniſcher und chemiſcher Verbindung mit Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Pluran, Eiſen, Kupfer, Gold, Queckſilber (?), Chrom, Titan, Blei u. ſ. w. vor. Es findet ſich in Peru, Braſilien und am Ural und gewiſs auch in den Zwiſchenländern von Aſien und Amerika.

Darſtellung. Um chemiſch reines Platin zu erhalten, wird das Platinerz zuerſt mit verdünntem Königswaſſer digerirt, um das anhängende Gold, Queckſilber und Eiſen zu entfernen, dann in einer mit einer Vorlage verſehenen Retorte mit der 4 bis 6fachen Gewichtsmenge concentrirtem Königswaſſer übergoſſen und damit anfangs mehrere Stunden lang gelinde, nachher aber ſo lange ſtärker erhitzt, bis die braune Flüſſigkeit dickflüſſig wird und ſich zum Erſtarren neigt. Die rückſtändige Maſſe wird nach dem Erkalten mit Waſſer übergoſſen, um das gebildete Chlorplatin und die andern Chloride aufzulöſen, die Auflöſung filtrirt, mit etwas Salpeterſäure angeſäuert und ſo lange mit einer Auflöſung von Salmiak vermiſcht, als ein gelber Niederſchlag entſtehet. Dieſer Niederſchlag iſt ein Doppelſalz, beſtehend aus Chlorplatin und Salmiak (*Platinſalmiak*). Er wird mehreremal nach einander mit kaltem Waſſer ausgewaſchen, bis dieſes nur noch rein gelb gefärbt

abläuft, dann getrocknet und hierauf in einem Tiegel eine Zeitlang geglüht. Durch das Glühen wird das Platinſalz zerſetzt und das Metall bleibt als eine ſchwammige, weiche, graue Maſſe (*Platinſchwamm*) zurück, welche durch ſtarkes Zuſammenpreſſen, Glühen und Hämmern zu einer zuſammenhängenden glänzenden Metallmaſſe verdichtet werden kann (ſ. *Wollaſton* in *Poggendorf's* Annalen d. Phyſ. Bd. 16. S. 158.). Das unaufgelöſt gebliebene Platinerz wird wiederholt und ſo lange mit Königswaſſer behandelt, bis nur noch ein ſchwarzes Pulver zurückbleibt und aus der Auflöſung das Platin auf die eben angezeigte Art dargeſtellt.

Erklärung. Bei der Behandlung des Platinerzes mit Königswaſſer werden Platin, Palladium, Rhodium und ein Theil des Iridiums in Chloride verwandelt, welche in Waſſer löslich ſind. Das Platin bildet mit dem Salmiak ein ſehr ſchwer auflösliches Doppelſalz und wird daher aus ſeiner Auflöſung durch dieſen niedergeſchlagen, während die andern Chloride aufgelöſt bleiben. Wird der Platinſalmiak geglüht, ſo zerfällt derſelbe in Salmiak, Salzſäure und Stickgas, welche dampf- und gasförmig entweichen, und in metalliſches Platin, welches als eine abſolut feuerbeſtändige, kaum ſchmelzbare Materie zurückbleibt.

Eigenſchaften. Das Platin iſt von grau-ſilberweiſser Farbe, im polirten Zuſtande ſpiegelglänzend und ſo dehnbar, daſs es zu Draht von $\frac{1}{2000}$ Zoll Dicke ausgezogen und zu den feinſten Blättchen ausgeſchlagen werden kann. Sein ſpec. Gew. iſt = 21,5 bis 21,7. Es iſt in keinem Ofenfeuer ſchmelzbar, wird aber in der Weiſsglühhitze weich und läſst ſich dann ſchweiſsen; in der Flamme des Knallgasgebläſe ſchmilzt es unter lebhaftem Funkenſprühen, ohne dabei zu verbrennen oder ſich zu verflüchtigen, denn die Funken ſelbſt ſind bloſs durch die gewaltige Hitze abgeſtoſsene glühende Platintheilchen.

Die merkwürdigſte Eigenſchaft des Platins iſt, daſs es in ſeinem ſchwammigen Zuſtande das mit ihm in Berührung gebrachte Waſſerſtoffgas beſtimmt, ſich mit dem Sauerſtoff zu Waſſer zu verbinden, wobei das Platin, wenn das Waſſerſtoffgas unter dem Zutritt der Luft auf daſſelbe anſtrömt, bis zum Weiſsglühen erhitzt und das Gas entzündet wird. Dieſe Eigenſchaft wurde am 27. Juli 1823 von *Döbereiner* entdeckt und von demſelben zur Verbeſſerung der Eudiometrie und des Waſſerbildungsproceſſes und zur Darſtellung neuer Feuerzeuge benutzt (ſ. *Döbereiner* über neue höchſtmerkwürdige

Eigenſchaften des Platins u. ſ. w. Jena 1823 und deſſen Beiträge zur phyſikaliſchen Chemie Heft 1 u. 2.). *Döbereiner* wendet den Platinſchwamm bei eudiometriſchen Verſuchen und im Experimente der Waſſerbildung in Form von Kugeln an, welche er auf die Art darſtellt, daſs er fein geriebenen Platinſchwamm mit 2—3 Theilen (ſandhaltigen) Thon vermengt, das Gemenge mit Waſſer zu einem Teige macht und aus dieſem kleine Kugeln, von der Gröſse einer Erbſe, formt, die er, während ſie noch weich ſind, mit einer Nadel durchſticht, dann an der Luft trocknet und hierauf einige Minuten lang glüht. Dieſe Kugeln (von den Engländern *Döbereiner's Platinpillen* genannt) werden an einem dünnen Draht von Eiſen oder Platin befeſtigt, damit man ſie durch Queckſilber in die mit der zu unterſuchenden Luft gefüllten Eudiometerröhre ſteigen laſſen und nach beendigter Wirkung, d. h. vor Meſſung des Rückſtandes, wieder daraus zurückziehen kann.

Das Platin wird weder bei niederer, noch bei hoher Temperatur an der Luft oder in Sauerſtoffgas oxydirt. Es iſt in Sauerſtoff- und Waſſerſtoffſäuren unauflöslich, nur das Königswaſſer, alſo Chlor, ſo wie auch Brom und Jod, greifen es in der Siedhitze an und löſen es auf. In der Glühhitze wird es von Aetzkali und Salpeter oxydirt, von Schwefelkalium in Schwefelplatin und von Kyaneiſenkalium in Kyanplatinkalium verwandelt. Es verbindet ſich auſser mit dem Sauerſtoff und den 3 Salzzeugern auch mit dem Schwefel, Phosphor, Arſenik und den meiſten Metallen und begünſtigt die Desoxydation mehrerer Metalloxyde, z. B. der Oxyde von Blei, Wismuth, Kupfer, Kobalt, Nickel und Antimon. Selbſt die mit Platin in Berührung geſetzte Kieſelerde wird unter Mitwirkung von Kohle reducirt und dadurch das Platin mit Silicium begabt. Das Atomengewicht des Platins iſt 96 und ſein Zeichen Pt.

Anwendung. Da das Platin unter den gewöhnlichen Umſtänden ſich weder oxydirt, noch ſchmilzt, und von den gewöhnlichen Säuren nicht angegriffen wird, ſo wird es zu verſchiedenen chemiſchen Apparaten und Inſtrumenten angewendet. Auch dient es, im ſchwammigen Zuſtande als eudiometriſche und feuererregende Subſtanz und, im ſuboxydulirten Zuſtande, als Eſſigferment, d. h. als ein Mittel, welches den Alkohol beſtimmt, ſich mit dem Sauerſtoff der Luft zu Eſſigſäure zu verbinden (ſ. *Döbereiner's* oben genannte Schriften). Von den homöopathiſchen Aerzten wird es jetzt als Arzneimittel gebraucht.

Zweiter Abſchnitt.

Von den Verbindungen des Sauerſtoffs mit den übrigen einfachen Stoffen. Oxyde.

Die meiſten der abgehandelten einfachen Stoffe bilden mit dem Sauerſtoff Verbindungen, welche theils für ſich, theils in Verbindung mit Oxyden von entgegengeſetzter Natur als Arzneimittel gebraucht werden. Dieſe Verbindungen ſelbſt ſind, wie bereits beim Sauerſtoff bemerkt worden, entweder von ſaurer, oder von baſiſcher Natur. Von ſaurer Natur ſind die (höhern) Oxyde von Stickſtoff, Kohlenſtoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, Bor, Silicium, Arſenik, Zinn, Antimon und Gold; von baſiſcher Natur ſind die (erſten) Oxyde von Kalium, Natrium, Calcium, Baryum, Magnium, Eiſen, Mangan, Zink, Kadmium, Blei, Silber und Queckſilber; das Oxyd des Waſſerſtoffs iſt von neutraler Beſchaffenheit und die (erſten) Oxyde von Alumium, Zinn und Antimon, ſowie die Peroxyde von Wismuth und Platin ſind von amphoterer Natur, d. h. baſiſch und ſauer, und können ſich daher ſowohl mit ſauren, als mit baſiſchen Oxyden verbinden.

Erſte Abtheilung.

Von den Oxyden der nichtmetalliſchen Stoffe.

I. Sauerſtoff und Waſſerſtoff.

Waſſer. *Aqua.*

Synonyme. Waſſerſtoffoxyd.

Geſchichte. Unſere Vorfahren hielten das Waſſer für eine einfache Subſtanz und glaubten ſogar, daſs es in verſchiedenen Modifikationen alle Arten der irdiſchen — organiſchen und unorganiſchen — Materie erzeuge, eine Vorſtellung, die wahrſcheinlich zuerſt von den Bewohnern Niederägyptens, wo die Ueberſchwemmungen des Nils eine Sandwüſte mit Vegetation und Leben bedecken, ausging und welche ſelbſt

noch im Anfange des 17ten Jahrhundert durch das Reſultat eines merkwürdigen Verſuches von *Van Helmont* unterſtützt wurde und ſo lange herrſchend war, bis die Entdeckung der Gasarten und die mit denſelben 1781 von *Cavendiſh* (ſ. *Philoſophical Transactions* Bd. 74) angeſtellten und von *Lavoiſier* (ſ. *Memoir. de l'acad. de ſcienc.* 1781 p. 473) und Andern wiederholten und beſtätigten Verſuche zu der Ueberzeugung führten, daſs das Waſſer eine Zuſammenſetzung von Waſſerſtoff und Sauerſtoff ſey.

Vorkommen. Das Waſſer findet ſich auf unſerm Planeten in 3 verſchiedenen Formen, nämlich ſtarr, als Eis, an den Polen und zuweilen in hohen Luftregionen in dem Cirrhusgewölk, tropfbarflüſſig, als Waſſer, und elaſtiſchflüſſig, als Dunſt und Dampf in der Luft. Auch iſt es als Eis in vielen kryſtalliſirten Salzen, als Waſſer in faſt allen organiſchen Körpern und als Dunſt in jedem über Waſſer aufgefangenen oder mit demſelben in Berührung ſtehenden Gaſe vorhanden.

Das Waſſer löſet ſehr viele Subſtanzen (z. B. Oxyde, Chloride u. ſ. w.) auf und kommt daher in der Natur nicht chemiſch rein vor, ſondern enthält immer mehr oder weniger groſse Quantitäten von fremdartigen Stoffen. Man theilt in dieſer Beziehung das auf unſerer Erde vorkommende Waſſer ein 1) in *gemeines* oder *ſüſses Waſſer*, wohin *a*) das Regenwaſſer, *b*) das Quell- und Fluſswaſſer, *c*) das Brunnenwaſſer und *d*) das Waſſer der Landſeen und der Teiche gehört; 2) in *Meerwaſſer* und 3) in *Mineralwaſſer.*

Das *Regenwaſſer*, welches nicht in der Nähe groſser Städte oder zu Anfange des Regens aufgefangen wurde, iſt das reinſte und weichſte und enthält bloſs *Minima* von Stoffen, welche in der Atmoſphäre ſelbſt aufgelöſt oder ſchwimmend enthaltend ſind, nämlich *atmoſphäriſche Luft*, *Kohlenſäure* und zuweilen Spuren von *ſalpeterſaurem Ammoniak* und *Chlorcalcium.*

Das *Quellwaſſer* iſt Regen- oder Schneewaſſer, welches nach und nach, durch die Erde ſickernd, an den niedrigen Stellen abhängender, vom Waſſer undurchdringlichen Erdſchichten ſich ſammelt und zu Tage kommt. Es enthält auſser den im Regenwaſſer vorhandenen Stoffen immer etwas von den auflöslichen Subſtanzen, welche in der Erde vorhanden ſind, mit der es in Berührung kommt, z. B. Kieſelerde, wenn es durch Sand- und Granitgebirge ſickert oder kohlenſaure Kalkerde, Gyps, Bitterſalze u. ſ. w., wenn es von einem Boden kommt, welcher dieſe Stoffe enthält.

Das *Fluſswaſſer* iſt eine Sammlung von Quell- und Regenwaſſer und in der Regel reiner als manches Quellwaſſer.

Das *Brunnenwaſſer* iſt dasjenige Waſſer, welches man durch Graben tiefer Gruben erhält, aus denen es durch Pumpen oder Schöpfen herausgeholt wird. Es iſt nichts anders als Quellwaſſer, welches aber während ſeines langen Verweilens an demſelben Orte mehrere fremdartige Stoffe von erdſalziger Natur, z. B. kohlenſauren Kalk, Gyps u. ſ. w., aus dem Boden aufgenommen und dadurch die Eigenſchaften des ſogenannten *harten* Waſſers erhalten hat.

Das *Waſſer* der *Landſeen* und *Teiche* iſt eine Sammlung von Regenwaſſer, Quellwaſſer und Flufswaſſer und enthält daher dieſelben fremdartigen Stoffe, iſt jedoch ſelten ſo durchſichtig wie Flufswaſſer, indem es gewöhnlich durch die Ueberreſte der in ihm verweſten organiſchen Körper verunreinigt wird. Noch unreiner iſt das *Sumpfwaſſer*, weil es ganz ſtehend und ſtets mit verweſenden und verweſten organiſchen Subſtanzen in Berührung iſt.

Das *Meerwaſſer* enthält Chlornatrium, Chlormagnium, Chlorkalium, Brommagnium und andere ſalzige Theile, ſchmeckt daher unangenehm bitter und ſalzig und kann nicht getrunken werden.

Die *Mineralwäſſer* unterſcheiden ſich von dem gemeinen Waſſer durch einen eigenthümlichen Geruch, Geſchmack oder andere Eigenſchaften, welche ſie zu den gewöhnlichen Zwecken unbrauchbar machen. Mehrere derſelben ſind mit Heilkräften begabt und werden ſeit den früheſten Zeiten theils innerlich, theils äuſserlich in verſchiedenen Krankheiten gebraucht, weſshalb ſie auch die Namen *Geſundbrunnen* und *Heilquellen* erhalten haben. Man hat die Mineralquellen nach ihren verſchiedenen Beſtandtheilen unter vier Klaſſen gebracht und ſie in *Säuerlinge*, *Eiſen*- oder *Stahlwäſſer*, *hepatiſche* oder *Schwefelwäſſer* und *ſaliniſche Wäſſer* eingetheilt. — Die *Säuerlinge* oder *Sauerbrunnen* enthalten immer eine groſse Menge Kohlenſäure, beſitzen daher einen ſäuerlichen Geſchmack und ſtechenden Geruch und ſchäumen, wenn ſie in ein Glas gegoſſen werden oder mit Zucker in Berührung kommen. Sie enthalten faſt immer etwas Chlornatrium und eine mehr oder weniger groſse Menge von erdigen kohlenſauren Salzen. — Die *Eiſen*- oder *Stahlwäſſer* enthalten immer kohlenſaures, in einigen Fällen auch ſchwefelſaures Eiſenoxydul und mehr oder weniger Kohlenſäure, ſchmecken daher zuſammenziehend, dintenartig und werden von Galläpfeltinktur, wenn auch nicht augenblicklich, doch nach kurzer Zeit, violett oder ſchwarz gefärbt. — Die *hepatiſchen* oder *Schwefelwäſſer* enthalten Schwefelwaſſerſtoffgas und nicht ſelten Schwefelalkalimetalle aufgelöſt. Man erkennt ſie an dem eigenthümlichen Geruch des Schwefelwaſſerſtoffs und an der Eigenſchaft, aufgelöſte Blei-Kupfer- und Silberſalze zu ſchwärzen oder dunkelfarbig niederzuſchlagen. Oft enthalten dieſe Wäſſer auch Kohlenſäure und gewöhnlich einige Chloride und ſchwefelſaure Salze. Kalte Schwefelwäſſer entſtehen, wenn Gypswaſſer durch einen moorigen (humusſäurereichen) Boden ſickert. — Die *ſaliniſchen Wäſſer* ſind ſolche, welche hauptſächlich Salze und mehr oder weniger Kohlenſäure aufgelöſt enthalten. Man theilt ſie nach Verſchiedenheit der in ihnen vorwaltend vorhandenen Salze ab: in *alkaliſche*, *alkaliſch-erdige*, *reinſalzige* und *bitterſalzige Wäſſer*. Es giebt jedoch auch viele ſaliniſche Wäſſer, welche Miſchungen von den 3 erſten Gattungen derſelben zu ſeyn ſcheinen, und wieder andere, welche auſser den Beſtandtheilen dieſer ſo viel ſchwefelſaures Natron enthalten, daſs man ſie ſaliniſche Glauberſalzwäſſer nennen könnte. Von dieſer Art iſt.

a) *das Karlsbader Sprudelwaſſer*,

welches, nach *Berzelius*, in 1000 Gewichtstheilen enthält:

Schwefelſaures Natron	2,58713
Kohlenſaures Natron	1,26237
Chlornatrium (Kochſalz)	1,03852
Kohlenſauren Kalk	0,30860
Kohlenſaure Magneſia	0,17834
Kohlenſaure Strontia	0,00096
Kohlenſaures Eiſenoxydul	0,00362
Kohlenſaures Manganoxydul	0,00084
Fluorcalcium	0,00320
Phosphorſauren Kalk	0,00022
Baſiſch phosphorſaure Thonerde	0,00032
Kieſelerde	0,07515
	5,45927.

b) *das Waſſer in Marienbad*,

welches, nach *Steinmann* und *Berzelius*, in 1000 Theilen enthält:

	Ferdinandsquelle	Kreuzbrunnen
Schwefelſaures Natron	2,9344	4,9630
Chlornatrium	1,1714	1,7661
Kohlenſaures Natron	0,7982	0,9288
Kohlenſaures Lithion	0,0088	0,0149
Kohlenſauren Kalk	0,5223	0,5123
Kohlenſaure Strontia	0,0007	0,0005
Kohlenſaure Magneſia	0,3970	0,3540
Kohlenſaures Eiſenoxydul	0,0520	0,0229
Kohlenſaures Manganoxydul	0,0120	0,0050
Baſiſch. phosphorſ. Thonerde	0,0007	0,0004
Kieſelerde	0,0872	0,0505
Fluorcalium u. phosphorſ. Kalk.	Spuren.	Spuren
	5,9847	8,6184

c) *das Eger Mineralwaſſer*,

welches, nach *Berzelius*, in 1000 Theilen enthält:

	Franzensbrunnen	Salzquelle
Schwefelſaures Natron	3,1777	2,8022
Chlornatrium	1,2019	1,1419
Kohlenſ. Natron	0,5756	0,6781
— Lithion	0,0049	0,0035
— Kalk	0,2344	
— Strontia	0,0004	
— Magneſia	0,0875	0,1039
— Eiſenoxydul	0,0306	0,0092
— Manganoxydul	0,0056	0,0016
Phosphorſ. Kalk	0,0030	0,0032 (zusammen)
Baſiſch phosphorſ. Thonerde	0,0016	
Kieſelerde	0,0616	0,0639
Salpeterſ. Kalk mit Spur von Strontia		0,1848
	5,4848	4,9923

Den Kohlenſäuregehalt hat *Berzelius* von keinem dieſer Wäſſer beſtimmt. Alle Salze ſind im waſſerfreien Zuſtande und alle kohlenſaure Verbindungen im baſiſchen kohlenſauren Zuſtande angenommen. In dem Waſſer ſelbſt ſind aber letztere als neutrale Salze, d. h. als Bicarbonate enthalten.

Als alkaliſche und alkaliſch-ſaliniſche Säuerlinge ſind zu betrachten:

a. *Das Waſſer der Biliner Sauerbrunnen*, welches nach *Steinmann*, in 10000 Theilen enthält:

a) an fixen Beſtandtheilen	Joſephsquelle	Carolinenquelle.
Schwefelſ. Kali	2,462	2,127
— Natron	7,242	6,943
Chlornatrium	3,811	3,303
Kohlenſ. Natron	31,128	23,411
— Lithion	0,114	0,105
— Strontia	0,018	0,018
— Kalk	3,058	3,801
— Magneſia	2,573	2,010
— Eiſenoxydul	0,064	} 0,071
— Manganoxydul	0,015	
Baſiſch phosphorſ. Thonerde	0,019	
Phosphorſ. Kalk	0,007	
Kieſelerde	0,505	0,549
	51,040	42,338
b) an flüchtigen Beſtandtheilen		
Kohlenſäure	23,620	22,317
Atmoſphäriſche Luft	0,153	0,108
	23,773	22,425

b. Die *Geilnauer*, *Fachinger* und *Selterſer* Mineralwäſſer welche, nach *Biſchoff* in 10000 Theilen an fixen Beſtandtheilen enthalten:

	Geilnauer	Fachinger	Selterſer.
Kohlenſ. Natron	7,9406	21,4036	7,6244
Schwefelſ. Natron	0,1173	0,2198	0,3239
Chlornatrium	0,3875	5,6145	21,2051
Phosphorſ. Natron	0,3660	0,0092	0,3579
Kohlenſ. Kalk	2,5872	3,2506	2,4313
— Magneſia	2,9073	2,2543	2,0772
— Eiſenoxydul	0,2094	0,1161	0,2008
Kieſelerde	0,1434	0,1137	0,3765
	14,6587	32,9818	34,5971

Auſserdem gab das Geilnauer Waſſer bei 0° R. u. 28″ Druck ſein 1,57 faches, das Fachinger bei 0° R. u. 28″ Druck ſein 1,3 faches um das Selterſer Mineralwaſſer bei + 12,5° R. ſein 1,264 faches Volumen freier und halbgebundner Kohlenſäure.

Als ein Beiſpiel von der chemiſchen Conſtitution der heiſsen Schwefelwäſſer dient das *Aachner Schwefelwaſſer* von der Kaiſerquelle, welches nach *Monheim* in 1000 Theilen

an fixen Beſtandtheilen enthält:

Schwefelnatrium	0,08070
Chlornatrium	2,69736
Kohlenſ. Natron	0,86062
Schwefelſ. Natron	0,27615
Phosphorſ. Natron	0,01855
— Natron-Lithion	0,00008
Kieſelerde	0,07026
Fluorcalcium	0,06240
Kohlenſ. Kalk	0,03024
— Strontia	0,00561
— Magneſia	0,01976
Animaliſch-organiſche Materie	0,03827
	4,16000

Dieſelben Beſtandtheile ſind faſt in gleichen Verhältniſſen in dem Waſſer der *Aachner* Quirinus-Roſenbad- und Corneliusquelle, des alten Trinkbrunnens und der *Burtſcheider* Schwefelquellen enthalten. Das aus der Kaiſerquelle frei ſich entwickelnde Gas beſtehet in 100 Volumtheilen aus:

Stickgas	69,5	Volumtheilen
Kohlenſäuregas	30,0	—
Hydrothionſäuregas	0,5	—

Darſtellung des reinen Waſſers. Da ſelbſt das Schnee- und Regenwaſſer, welches als das reinſte natürliche Waſſer zu betrachten iſt, noch fremdartige Stoffe aufgelöſt enthält, ſo muſs alles Waſſer, welches zum chemiſchen oder pharmaceutiſchen Gebrauche beſtimmt iſt, gereinigt werden, was ſich auf leichte Art dadurch bewerkſtelligen läſst, daſs man Quell- oder Fluſswaſſer durch Kochen in Dampf verwandelt und den Dampf durch Abkühlung wieder verdichtet, alſo der Deſtillation unterwirft, wo dann die nicht flüchtigen fremdartigen Subſtanzen des Waſſers zurückbleiben. Enthält das rohe Waſſer viel Kohlenſäure, ſo muſs dieſe zuvor durch Kalkwaſſer niedergeſchlagen werden. Iſt das zu reinigende Waſſer von Infuſionsthierchen bewohnt oder übelriechend (faul), ſo muſs es vor der Deſtillation erſt mit einer kleinen Menge ſchwefelſauren Eiſenoxyds (durch Salpeterſäure oxydirter Eiſenvitriol) und etwas gepülverter gut ausgeglühter Holzkohle vermiſcht und dann durch einen Spitzbeutel filtrirt werden. Um das Waſſer durch die Deſtillation zu reinigen, fülle man eine kupferne Deſtillirblaſe (welche mit Kohlenpulver ausgeſcheuert worden) ſoweit mit Waſſer an, daſs $\frac{1}{4}$ ihres Raumes leer bleibt, ſetze auf die Blaſe einen Helm von reinem Zinn, verbinde dieſen mit dem Kühlapparat, deſſen Röhre ebenfalls von Zinn

ist, bringe dann das Waſſer in der Blaſe zum Kochen, und ſammle das aus der Kühlröhre abfließende (destillirende) Waſſer in einer Vorlage auf. Man ſchüttle aber das *erste* Destillat (etwa $\frac{1}{12}$ der ganzen Waſſermaſſe) weg, weil es Staub aus dem Helm oder der Kühlröhre enthalten könnte, und ſetze die Destillation bei ſo gelindem Feuer, daſs das Waſſer nur wie ein dünner Faden aus der Kühlröhre in die Vorlage abflieſst, ſo lange fort, bis ungefähr $\frac{3}{4}$ der ganzen Waſſermaſſe destillirt ist. Das auf dieſe Art gereinigte Waſſer heiſst *destillirtes Waſſer* (*Aqua destillata*).

Das Waſſer aus gläſernen Gefäſsen zu destilliren, wie einige vorgeſchlagen haben, ist nicht rathſam, weil das heiſse Waſſer und Waſſerdämpfe aus dem Glaſe etwas Alkali aufnehmen. Destillirgefäſse von reinem Silber ſind weit zweckmäſsiger und auch beſſer, als kupfer-zinnerne Apparate.

Eigenſchaften. Das reine Waſſer ſieht in kleinen Maſſen farblos, in groſsen Maſſen aber ſchwach blau aus, ist geruch- und geſchmacklos und beinahe 800mal ſchwerer als Luft: 1 rheinländiſcher Duodecimal-Kubikzoll deſſelben wiegt bei + 45° Celſ., wo ſeine Dichtigkeit die gröſste ist, nahe 288 Gran N. M. G. Es wird bei 0° Celſ. oder vielmehr bei — 1° Celſ. (und zuweilen bei noch niederer Temperatur) ſtarr oder zu Eis, wobei es in Tafeln, ſternförmig oder in 6ſeitigen Säulen kryſtalliſirt und ſich ausdehnt, darum beim Gefrieren die ſtärkſten Gefäſse zerſprengt. Das ſpec. Gew. des Eiſes verhält ſich zu dem des Waſſers wie 0,92 zu 100. Wird das Eis der Wärme ausgeſetzt, ſo nimmt es von derſelben eine groſse Menge auf und wird nach und nach wieder flüſſig. Waſſer ist alſo eine Verbindung von Eis oder ſtarrem Waſſerſtoffoxyd mit Wärme. Um 1 Pfund Eis von 0° Celſ. zu ſchmelzen und in Waſſer von 0° Celſ. zu verändern, ist eine Summe von Wärme erforderlich, welche 1 Pfund Waſſers braucht, um von der Temperatur 0° bis zu + 75° Celſ. erhitzt zu werden. Das Waſſer kocht unter einem Drucke von 28 pariſer Zoll Queckſilberhöhe (d. h. bei einem Barometerſtand von 28″) bei + 100° Celſ. (= + 80° *Reaum.* oder + 212° *Fahrenheit*) und verwandelt ſich in einen farbloſen Dampf (in Waſſergas), welcher bei der Temperatur von + 100° Celſ. den 1696,4 oder nahe

1700fachen Raum des Waſſers einnimmt und 5mal mehr gebundene (latente) Wärme enthält, als eine ihm gleiche Gewichtsmenge Waſſers braucht, um von 0° bis zu + 100 Celſ. erhitzt zu werden. Man kann daher mit 1 Pfund Waſſerdampf von + 100° Celſ. Temperatur 5 Pfund eiskaltes Waſſer bis zum Sieden erhitzen und dadurch 6 Pfund ſiedend heiſses Waſſer erhalten (auch hiernach berechnen, wie viel kaltes Waſſer erforderlich iſt, um eine beſtimmte Quantität Waſſerdampf ſo weit abzukühlen, daſs es ſich zu kaltem Waſſer verdichtet). Im leeren Raume kocht das Waſſer bei jeder Temperatur über 0°, wenn der leere Raum kälter, als das Waſſer ſelbſt iſt, oder durch Entfernung des in ihm enthaltenen Dunſtes leer gehalten wird, was von ſeiner Neigung, die elaſtiſch-flüſſige Form anzunehmen, herrührt. Dieſe Neigung iſt ſo groſs, daſs es bei jeder Temperatur, nicht bloſs in leerem, ſondern auch in dem mit Luft erfüllten Raume, mithin auch an freier Luft, ſtets eine Atmoſphäre von Waſſergas bildet, die, wenn ſie entfernt wird, faſt augenblicklich wieder durch eine neue erſetzt wird, woher es denn kommt, daſs das Waſſer an der Luft nach und nach in ſeiner Maſſe abnimmt, dabei kälter wird, als die Temperatur der Luft iſt, weil das Waſſer beim Verdampfen Wärme bindet, und zuletzt ganz verſchwindet. Man nennt dieſs das *freiwillige Verdunſten* oder *Verdampfen* des Waſſers. Die Neigung des Waſſers, zu verdunſten, wächſt mit der Temperatur, denn Wärme allein bedingt den Verdunſtungsproceſs. Auch geht das Verdunſten des Waſſers ſchneller in trockener und bewegter, als in feuchter und ruhiger Luft, und leichter in flachen und niedrigen, als in engen und hohen Gefäſsen von Statten. Darum iſt es möglich, groſse Maſſen wäſſeriger Flüſſigkeiten, welche zur Kryſtalliſation geneigte Salze oder organiſche Stoffe aufgelöſt enthalten, alſo Salzlaugen oder Pflanzenauszüge, in kurzer Zeit und ohne künſtliche Wärme zu verdunſten und einzuengen. Die Gröſse der Kraft oder Neigung, mit welcher das Waſſer verdunſtet, nennt man die *Spannung*, *Tenſion* oder *Expanſivkraft* ſeines Dampfes und beſtimmt dieſelbe entweder barometriſch oder elaterometriſch. (ſ. *Döbereiner's* pneumatiſche Chemie, Thl. 1. S. 47 u. 53 ff.). Sie iſt nach den von *Kämtz* durch Berechnung corrigirten Reſultaten der Verſuche *Dalton's* bei einer Temperatur von:

0° Cels. gleich d. Druck einer Merkurs. v.						2,073	par. L. Höhe	
+ 5°	—	—	—	—	—	—	2,877	—
+ 10°	—	—	—	—	—	—	3,963	—
+ 15°	—	—	—	—	—	—	5,425	—
+ 20°	—	—	—	—	—	—	7,383	—
+ 25°	—	—	—	—	—	—	9,961	—
+ 30°	—	—	—	—	—	—	12,338	—
+ 35°	—	—	—	—	—	—	17,703	—
+ 40°	—	—	—	—	—	—	23,161	—
+ 45°	—	—	—	—	—	—	30,540	—
+ 50	—	—	—	—	—	—	39,409	—
+ 60	—	—	—	—	—	—	64,403	—
+ 70	—	—	—	—	—	—	101,81	—
+ 80	—	—	—	—	—	—	155,91	—
+ 90	—	—	—	—	—	—	231,88	—
+ 100°	—	—	—	—	—	—	336,000	—

Man siehet hieraus, wie mit der Zunahme der Temperatur die Spannung des Wasserdampfes oder die Neigung des Wassers, die elastisch-flüssige Form anzunehmen, wächst; warum Wasser leichter in der Wärme (oder im Sommer) als in der Kälte (oder im Winter) verdampft; warum schon kaltes, noch mehr aber warmes und heisses Wasser das Volum der Luft und aller Gasarten, welche mit demselben in Berührung stehen, vergrösser u. s. w.

Kommt der Wasserdampf mit kalten Körpern oder kalter Luft in Berührung; so entläfst er an diese seine latente Dampfwärme und condensirt sich zu Wasser — ein Verhalten, welches die Destillation des Wassers und die Wolkenbildung erklärt. Der Wasserdampf wird auch durch Druck zu Wasser verdichtet, ferner von vielen starren Körpern, welche sehr porös sind oder ein pulveriges Haufwerk darstellen, *mechanisch*, von verschiedenen Salzen und Flüssigkeiten, welche sehr zum Zerfliessen oder zur Verdünnung geneigt sind, *mechanisch-chemisch* und von mehreren sauren und basischen Oxyden, von einigen Chloriden u. s. w. *chemisch* angezogen und verdichtet, wobei stets Wärme entwickelt wird. Man bedient sich dieser Mittel, besonders der letztern, um die Luft und feuchte Gasarten auszutrocknen. Das spec. Gew. des Wasserdampfes verhält sich zu dem des Wasserstoffgases, bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck wie 9 : 1; 100 Kubik-Zoll desselben wiegen bei 0° Cels. und 28″ Barometerst. 23,65 Gran N. M. G.

Das Wasser verhält sich gegen die Gasarten wie eine poröse Materie, d. h. es absorbirt sie alle, schlürft

aber von einigen derselben, z. B. von Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, Stickgas, Kohlenoxydgas u. s. w., nur wenig; von andern, wie z. B. von Kohlensäuregas, Chlor, Schwefelwasserstoffgas u. s. w., viel (wenigstens sein gleiches Volumen) und von mehreren, z. B. von Ammoniakgas, schwefeligsaurem Gas und den gasförmigen Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods, sehr grosse Mengen ein. Die Absorption wird begünstigt 1) durch Schütteln, 2) durch Erkältung und 3) durch verstärkten äussern Druck (mit Hülfe der Compressionspumpen). Gasarten, welche vom Wasser nur in geringer Menge und also mechanisch aufgenommen werden, entweichen wieder, wenn das mit ihnen beladene Wasser in einen luftleeren Raum gebracht, bis zum Sieden erhitzt, bis zum Erstarren (Zufrieren) abgekühlt, oder mit leicht löslichen starren Substanzen, z. B. Zucker, Kochsalz u. s. w., geschwängert wird. Gasarten, welche vom Wasser in sehr grosser Menge absorbirt und chemisch gebunden werden, lassen sich von demselben weder durch Verminderung des äussern Drucks, noch durch Hitze oder Kälte u. s. w. ganz wieder trennen, sondern bleiben mit ihm destillationsfest verbunden. Alles Wasser, was mit der atmosphärischen Luft in Berührung gestanden, enthält zwischen 2 bis 3 Volum-Procente seiner Bestandtheile, nämlich Stickgas und Sauerstoffgas, und zwar beide in dem Verhältnisse von 2 : 1. Die Luft des Wassers ist also sauerstoffreicher, als die des Dunstkreises, denn letztere enthält nur $\frac{1}{5}$ oder vielmehr 0,21 ihres Volumens Sauerstoffgas.

Die Gegenwart des Sauerstoffgases in Wasser bedingt nicht nur den Respirationsprocess — das Leben — der im Wasser wesenden Geschöpfe, sondern auch die allmählige Zerstörung (durch Oxydation) und Entfernung aller organischen Materie, welche das Wasser auf der Oberfläche der Erde sowohl, als im Meere von den Bewohnern desselben empfängt. Alle organische Substanzen entziehen dem Wasser seinen atmosphärischen Sauerstoff, welcher jedoch immer schnell wieder ersetzt wird, wenn das Wasser mit der atmosphärischen Luft in Berührung steht.

Das Wasser nimmt ferner sehr viele Substanzen von organischer und unorganischer Natur (besonders solche, welche in ihrer chemischen Constitution dem Wasser ähnlich sind oder einen oder beide seiner Bestandtheile enthalten) in sich auf und bildet damit homogene mechanische Verbindungen von flüssiger Beschaffenheit, welche, wenn die aufgenommene Materie an sich fest

ist, *wässerige Auflösungen* oder, wenn dieselbe von Natur flüssig ist, *wässerige, verdünnte* Substanzen genannt werden. Körper, welche aus der Luft Wasserdampf anziehen und sich darin auflösen, heissen *zerfliessende* oder *deliquescirende* Körper. Beim lösen solcher Salze im Wasser, welche von demselben mechanisch aufgenommen werden, wird stets Wärme gebunden und es entstehet daher Kälte. Ein Gemenge von 10 Th. Salpeter, 32 Th. Salmiak und 58 Chlorkalium giebt mit dem 4fachen seines Gewichts kaltem Wasser angerührt, eine Mischung, in welcher Wasser, Wein, Confitüren u. s. w. bis zum Gefrieren abgekühlt werden. Man nennt diese und ähnliche Mischungen: *kaltmachende.*

Das Wasser ist ganz neutral, d. h. weder sauer, noch basisch, aber es verbindet sich demungeachtet mit verschiedenen Säuren und Salzbasen chemisch und zwar in bestimmten Verhältnissen, und vertritt so bei den Säuren die Stelle einer Basis und bei den Basen die Stelle einer Säure. Man nennt diese Verbindungen *Hydrate.* Mehrere derselben nehmen — so wie viele im Wasser gelöste Salze — beim Krystallisiren noch grössere ebenfalls proportionirte Mengen Wassers auf, und man hat daher vom Hydratwasser noch das *Krystallwasser* (auch *Krystallisationswasser* oder *Krystallisationseis* genannt) zu unterscheiden. Viele der mit Krystallwasser begabten Körper entlassen dieses in trockner Luft, wodurch sie undurchsichtig werden und in Staubtheilchen zerfallen, was man das *Verwittern* oder *Fatesciren* der Salze nennt. Werden sie vor dem Verwittern erhitzt, so schmelzen sie zuerst in ihrem Krystallwasser, oder kommen, wie man zu sagen pflegt, in *wässerigen Fluss* und werden dann, wenn dieses verdampft ist, fest. Mehrere Oxyde, z. B. die Salpetersäure, die Oxalsäure u. a., können ohne Hydratwasser gar nicht bestehen, und entziehet man ihnen dasselbe, so zerfallen sie entweder in ihre Bestandtheile, oder in einfachere Verbindungen.

Das Wasser leitet die Elektricität und wird von derselben zersetzt, wobei es stets in 2 Volumtheile Wasserstoffgas und 1 Volumtheil Sauerstoffgas zerfällt. Da das spec. Gew. des erstern sich zu dem des letztern wie 1 : 16 verhält, so muss das Wasser, dem Gewichte nach, zusammengesetzt seyn aus 1 Gew. Th. Wasserstoff und 8 Gew. Th. Sauerstoff und mit der Zahl 9 bezeichnet wer-

den. Seine chemiſche Formel iſt HO oder, nach *Berzelius*, Aq. Viele Subſtanzen, welche den Sauerſtoff ſtark anziehen, nehmen, wenn ſie mit Waſſer in Berührung kommen, den Sauerſtoff deſſelben auf und ſetzen den Waſſerſtoff in Freiheit. Dieſe Wirkung äuſsern 1) ſchon bei gewöhnlicher Temperatur: die Metalle der Alkalien, der alkaliſchen Erden und des Braunſteins (Mangans), 2) bei höherer Temperatur: Kohlenſtoff, Eiſen, Zink und Zinn, und 3) bei Gegenwart von Säuren: Zink, Mangan, Eiſen, Nickel, Kobalt, Kadmium, Zinn und einige Metalle der Erden. Andere Stoffe, welche ſehr zur Verbindung mit dem Waſſerſtoff geneigt ſind, z. B. Chlor, nehmen dieſen unter Mitwirkung des Lichtes oder in der Glühhitze aus dem Waſſer auf und machen den Sauerſtoff deſſelben frei. Endlich giebt es Verbindungen, welche aus dem Waſſer die beiden Beſtandtheile deſſelben aufnehmen und damit 2 neue Zuſammenſetzungen bilden. Solche Verbindungen ſind Chlorbrom, Chlorjod, Bromjod, Schwefelphosphor, Schwefelbor, Schwefelſilicium, Schwefelalumium, Chlorſchwefel, Chlorphosphor, Chlorarſenik, Chlorantimon u. ſ. w., welche ſämmtlich bei Einwirkung des Waſſers in ſaure Oxyde und in Waſſerſtoffſäuren zerfallen, (z. B. $SiS + HO = HS + SiO$).

Prüfung. Wenn das Waſſer ganz rein iſt, ſo verhält es ſich gegen Pflanzenfarben, gegen Kalkwaſſer, gegen Oxalſäure, gegen ſalpeterſaures Silberoxyd und gegen Chlorbarium ganz indifferent, d. h. es wirkt auf keins dieſer chemiſchen Prüfungsmittel (Reagentien) verändernd und wird daher von dieſen ſelbſt nicht verändert.

Prüfung und Unterſuchung der Mineralwäſſer. Die chemiſche Unterſuchung eines Mineralwaſſers iſt qualitativ und quantitativ. Erſtere wird mit Reactionsproben gemacht, durch welche man leicht einigermaſsen entdeckt, welche Stoffe ein Waſſer enthält. Man verfährt dabei auf folgende Art.

Man nimmt 13 Weingläſer (oder Probegläſer) von welchen 10 mit friſchem, zur Prüfung beſtimmten, Waſſer und 3 mit Probewaſſer, welches wenigſtens eine halbe Stunde lang gekocht hat und nach dem Abkühlen durch Druckpapier filtrirt worden, gefüllt werden. Man tröpfele dann folgende Reagentien, jedes in ein Glas, ein.

1) *Lakmustinktur* (mit warmem Brantwein gemacht). Wenn das Waſſer von wenigen Tropfen derſelben einen Stich ins Rothe bekommt, ſo zeigt es freie Säure an; nimmt es mit mehr Tinktur verſetzt eine blauere Farbe an, ſo iſt die Quantität der Säure gering, und wenn das geröthete Waſſer nach 12 — 24 Stunden wieder blau wird, und wenn in einem der Gläſer, welche gekochtes Waſſer enthalten, keine rothe Farbe von der Lackmustinktur bewirkt wird, ſo war die Säure

Kohlenſäure. Eine dunkelrothe Farbe, die nicht vergeht, zeigt ein Metallſalz an.

2) *Kalkwaſſer*, ſättigt die freie Kohlenſäure und wird zu neutraler (einfacher) kohlenſaurer Kalkerde niedergeſchlagen, wobei die in der Kohlenſäure aufgelöſten Erden und Metalloxyde zugleich niedergeſchlagen werden. Enthielt das Waſſer freie Kohlenſäure, ſo wird der Niederſchlag wieder aufgelöſt, wenn man eine hinreichende Menge des Probewaſſers zugieſst, welches man am leichteſten auf die Art ſieht, daſs man anfängt, ein paar Tropfen Kalkwaſſer einzutröpfeln, welche dann eine ſogleich verſchwindende Trübung verurſachen. Enthält das Waſſer im Gegentheil nur ſaure, kohlenſaure Erden (*Bicarbonate*) und keine freie Kohlenſäure, ſo bleibt die vom Kalkwaſſer erzeugte Trübung, man mag noch ſo viel vom Probewaſſer zuſetzen.

3) *Fernambucktinktur*, wird gelbbraun bis ſchön hochroth, wenn das Waſſer ein Alkali oder eine kohlenſaure Erde enthielt.

4) *Chlorbarium* (und jedes leicht lösliche Bariaſalz), zeigt durch einen entſtehenden Niederſchlag von ſchwefelſaurer Baria Schwefelſäure oder ſchwefelſaure Salze an. Ein alkaliſches Waſſer muſs vor dem Zuſatz der Bariaſalzauflöſung mit Salz- oder Salpeterſäure gemiſcht werden, um die Reaction des Alkalis auf das Bariaſalz zu verhindern.

5) *Salpeterſaures Silberoxyd*, zeigt Chloride, d. h. Salzſäure und ſalzſaure Salze an, von welchen es als eine dünne weiſse Wolke niedergeſchlagen wird. (Enthält das Waſſer kohlenſaure alkaliſche Subſtanzen, ſo muſs es vor der Prüfung auf Chloride mit Salpeterſäure gemiſcht werden. Dbr). Iſt der Niederſchlag im erſten Augenblick ſchwarz oder braun, ſo iſt im Waſſer Hydrothionſäure oder ein Schwefelſalz vorhanden.

6) *Oxalſaures Ammoniak* oder *ſaures oxalſaures Kali*, ſchlägt die Kalkerde als oxalſaure Kalkerde nieder, welche nur langſam zu Boden fällt.

7) *Baſiſches phosphorſaures Ammoniak*, entdeckt die Anweſenheit von Magneſia (Talkerde) in dem mit Oxalſalze behandelten und nachher filtrirten Waſſer.

8) *Aetzkali*, ſchlägt Erd- und Metallſalze nieder. Ein weiſser Niederſchlag, der nach einiger Zeit gelb wird, zeigt einen Eiſengehalt an.

9) *Neutrales kohlenſaures Kali*, ſchlägt diejenigen Erd- und Metallſalze nieder, worin die Säure nicht Kohlenſäure iſt.

10) *Kyan-Eiſen-Kalium*, verurſacht in eiſenhaltigen, alkaliſchen Wäſſern eine grüne Farbe und es ſetzt ſich nach einigen Stunden ein blaugrüner Niederſchlag ab. Enthielt das Waſſer kein Alkali, oder wird dieſes zuerſt mit einer Säure geſättigt, ſo nimmt der Niederſchlag ſogleich eine blaue Farbe an. — In gekochtem Waſſer reagirt das Kyan-Eiſen-Kalium nicht, wenn das Eiſen in Kohlenſäure aufgelöſt war. Das rothe Kyan-Eiſen-Kalium iſt noch empfindlicher, als das gelbe, weil das Eiſen in den Quellwäſſern nur als Oxydul enthalten iſt, und daher mit jenem ſogleich Blau erzeugt.

11) *Chlorgold*, wird, nach *Ficinus*, von eiſenhaltigen Wäſſern getrübt (reducirt) und entläſst reducirtes Gold, welches auch in den Wäſſern, die auf Blutlauge (Kyaneiſenkalium) und Gallusſäure nicht reagiren, ſichtbar iſt. Die freie Säure ſoll jedoch erſt durch kohlenſaures Natron geſättigt ſeyn.

12) *Gallusſäure*, oder, in Ermangelung derſelben, geiſtige Galläpfeltinctur, bringt in eiſenhaltigem, friſch *geſchöpften*, Waſſer im erſten Augenblicke keine Veränderung hervor; aber es färbt ſich das Waſſer allmählig immer mehr und mehr. Helle Purpurfarbe, die ſich nach mehreren Stunden nicht mehr vermehrt (d. h. nicht intenſiver wird), zeigt einen ſehr geringen Eiſengehalt an. Diejenigen Wäſſer, welche viel Alkali enthalten, geben eine ſchmutzige Farbe, zwiſchen grün und dunkelbraun. Wäſſer, welche ſo wenig Eiſen enthalten, daſs letzteres von der Gallusſäure allein nicht mehr entdeckt wird, reagiren, nach *Phillips*, dann merkbar, wenn ein wenig Kalkwaſſer, oder, noch beſſer, eine Auflöſung von kohlenſaurem Kalk in kohlenſaurem Waſſer zugeſetzt wird.

Wenn die Gallusſäure im *gekochten* Waſſer keine Purpurfarbe hervorbringt, ſo war das Eiſenoxydul in Kohlenſäure aufgelöſt, und wenn das gekochte Waſſer nach einigen Stunden mit der Gallusſäure eine meergrüne Farbe annimmt, ſo enthielt es Alkali. Dieſe Reaction iſt ſo empfindlich, daſs die kleinſten Quantitäten Alkali davon entdeckt werden. Es iſt für dieſe Probe (auf Alkali) nöthig, daſs das Waſſer lange genug gekocht habe, weil ſonſt ein Rückhalt von kohlenſaurer Magneſia die Urſache der alkaliſchen Reaction ſeyn kann.

Man hat auſser dieſen noch viele andere Reagentien vorgeſchrieben, aber *Berzelius* und andere geübte Chemiker haben von ihrem Gebrauch keinen Aufſchluſs gewonnen und ſelten mehr, als die hier aufgezählten, nöthig gehabt.

Wenn man die durch Reaction gefundenen Stoffe zuſammenſtellt und nach den bekannten ſtärkern Verwandtſchaften zuſammenpaart, ſo findet man leicht, welche Stoffe und Salze das Waſſer enthält.

Nach der qualitativen Unterſuchung ſchreitet man zur quantitativen. Zuvörderſt beſtimmt man die Quantität der gasförmigen Beſtandtheile und zwar die der Kohlenſäure auf folgende Art: Man füllt eine Glaskugel, die 50 bis 100 Kubikzoll faſſen kann, mit einer beſtimmten Menge Probewaſſer ſo weit an, daſs 3 bis 4 Kubikzoll ihres Raumes leer bleiben. In die Mündung der Glaskugel wird mittelſt eines gutſchlieſsenden Korks eine Glasleitungsröhre eingeſetzt und der äuſsere Schenkel dieſer Röhre in eine zu $\frac{2}{3}$ mit Kalkwaſſer und Aetzammoniak gefüllte Flaſche von etwa 100 Kubikzoll Capacität bis nahe auf ihren Boden geführt. Aller Luftwechſel zwiſchen der Röhre und der Oeffnung der Flaſche wird durch einen loſe eingeſetzten Kork verhindert. Die Glaskugel wird, auf einer Sandkapelle, ein paar Zoll tief in den Sand geſteckt, oder in einem Drathkorb über freies Feuer geſtellt und langſam erhitzt, ſo daſs das Waſſer ins Kochen kommt, worin es eine ganze Stunde lang erhalten wird. Wenn das Waſſer dem Sieden nahe iſt, beginnt die Entwi-

ckelung des in demſelben enthaltenen Gaſes und das Kalkwaſſer abſorbirt dann unter Fällung von kohlenſaurem Kalk das kohlenſaure Gas. Das Ammoniak hindert das kohlenſaure Gas, mit den Dämpfen unabſorbirt zu entweichen. Wenn kein Gas den Waſſerdämpfen mehr zu folgen ſcheint, ſo wird die Flaſche weggenommen und zugepfopft, und nachdem ſich der kohlenſaure Kalk niedergeſchlagen hat, wird die überſtehende Flüſſigkeit mit einem Heber weggenommen, der niedergeſchlagene kohlenſaure Kalk auf ein Filter gebracht und wenn ein Theil davon ſich an der innern Seite der Flaſche kryſtalliſirt hat, was öfters geſchieht, ſo muſs derſelbe mit Salzſäure aufgelöſt und aus der neutraliſirten Auflöſung mit kohlenſäuerlichem Kali oder Natron niedergeſchlagen und dieſer Niederſchlag auf daſſelbe Filter mit dem übrigen genommen werden. Er wird gewaſchen, getrocknet, gelinde erhitzt und gewogen. Aus dem Gewichte des kohlenſauren Kalks wird die Menge der Kohlenſäure dem Gewichte und Volumen nach berechnet.

Anmerkung. Wenn nicht Kalkwaſſer genug vorhanden war, die Kohlenſäure niederzuſchlagen, ſo wird dieſelbe von dem Ammoniak aufgenommen und muſs dann von dieſem durch Zuſatz von Kalkwaſſer getrennt, d. h. zu kohlenſaurem Kalk niedergeſchlagen und dem erſten Niederſchlag beigefügt werden.

Den Gehalt an Stickgas oder atmoſphäriſcher Luft findet man, wenn der eben beſchriebene Verſuch dahin abgeändert wird, daſs die Glaskugel und die Gasleitungsröhre ſo mit Probewaſſer gefüllt werden, daſs keine Luft darin zurückbleibt und das ſich während des Kochens entwickelnde Gas in einer mit Kalilauge gefüllten Meſsröhre aufgeſammelt wird. Das nicht abſorbirte Gas wird gemeſſen und auf ſeine chemiſche Natur geprüft.

Um die Gegenwart und Menge der Hydrothionſäure zu finden, verſetzt man das Waſſer mit ſalpeterſaurem Silberoxyd, welches vorher mit Aetzammoniak geſättigt worden iſt. Ein ſchwarzer Niederſchlag giebt Hydrothionſäure zu erkennen und aus der Quantität des Schwefelſilbers berechnet man die der Hydrothionſäure.

Die quantitative Beſtimmung der feſten Beſtandtheile der Mineralwäſſer geſchieht (nach *Berzelius*) auf folgende Art: In einer Schale von ächtem Porzellan oder Glas, die man mit Papier bedeckt hat, dampft man bei einer gelinden Wärme genau abgemeſſene oder gewogene Quantitäten des Probewaſſers faſt bis zur Trockne ab.

Enthält das Waſſer Erdenſalze, ſo ſcheidet man aus der trockenen Maſſe zuerſt die Chloride, dann die ſchwefelſauren Salze und trennt endlich die kohlenſauren Salze von den mit ihnen vermengten Oxyden. *Berzelius* unterwirft daher dieſelbe folgenden Behandlungen.

A. Die trockene Maſſe wird mit Alkohol (von etwa 0,84 ſpec. Gew.) übergoſſen, damit einige Stunden lang digerirt, durch ein gewogenes Filter filtrirt, und vermittelſt Alkohol, mit Beihülfe einer Feder ſo viel, wie man aus der Schale bringen kann, herausgebracht, worauf ſie auf dem Filter mit

ſiedendheiſsem Alkohol, ſo lange dieſer etwas auflöſt, gewaſchen wird. Die alkoholige Auflöſung enthält Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium und Chlormagnium, Extraktivſtoff, wovon ſie mehrentheils eine rothe oder braungelbe Farbe hat, und aus einigen Wäſſern ein Harz, welches nach verſchiedenen Quellen zu variiren ſcheint. Man dampft den Alkohol auf einer gewogenen gläſernen Schale ab und wägt den Rückſtand. Er wird in Waſſer aufgelöſt, wobei das Harz zurückbleibt. Enthielt das Waſſer Chlorerdmetalle (ſalzſaure Erdſalze), was immer der Fall iſt, wenn es kein kohlenſaures Alkali enthält, ſo werden dieſe durch Kochen mit kohlenſäuerlichem Natron zerſetzt und niedergeſchlagen. Ehe dieſes geſchieht, thut man wohl, ein paar Tropfen Aetzammoniaks zuzuſetzen: bewirken dieſe einen Niederſchlag, ſo kann dieſer entweder phosphorſaurer Kalk oder irgend eine eigentliche Erde ſeyn und muſs unterſucht werden. Sind jene Erden Kalk- und Talkerde, ſo trennt man ſie nach einer, der in der Folge gegeben werdenden Vorſchriften. Das einfachſte Verfahren dieſer Trennung iſt folgendes: man ſättigt den Niederſchlag mit deſtillirter Schwefelſäure und erhitzt die zur Trockne abgedampfte Maſſe bis zum anfangendem Glühen. Man wägt die geglühte Maſſe und ziehet die ſchwefelſaure Magneſia mit einer geſättigten Auflöſung von ſchwefelſaurem Kalk in Waſſer aus. Der rückbleibende, ſchwefelſaure Kalk wird wieder getrocknet, geglüht und gewogen. Der Gewichtsverluſt iſt ſchwefelſaure Talkerde. Aus der Quantität der beiden ſchwefelſauren Salze berechnet man die Menge der metalliſchen Baſen derſelben. — Die mit Natron behandelte niedergeſchlagene Flüſſigkeit wird mit Salpeterſäure geſättigt und mit ſalpeterſaurem Silberoxyd niedergeſchlagen. Der Niederſchlag wird auf ein gewogenes Filter genommen, gewaſchen und ſtrenge getrocknet. Er zeigt den Gehalt von Salzſäure oder Chlor an. Die mit dem genannten Silberoxyd geprüfte Flüſſigkeit wird jetzt auf Kali geprüft. Das überſchüſſige Silberſalze wird mit ein wenig Kochſalz oder Salzſäure niedergeſchlagen, die Flüſſigkeit filtrirt, bis zur angehenden Kryſtalliſation verdampft und dann mit einer concentrirten Auflöſung von Chlor-Platin-Natrium vermiſcht. Erfolgt ein gelber Niederſchlag, ſo iſt Kali vorhanden. In dieſem Falle fügt man noch mehr von der Platinauflöſung hinzu, dampft das Gemenge bei ſehr gelinder Wärme bis zur Trockne ab, behandelt das trockene Salz mit Alkohol, wäſcht das zurückbleibende Chlor-Platin-Kalium mit Alkohol aus, trocknet und wägt daſſelbe. 100 Theile davon entſprechen 30,37 Theile Chlorkalium (oder 19,443 Theile Kali). Man hat jetzt die Quantität von Calcium, von Magnium, von Kalium und von Chlor gefunden. Man berechnet die zur Sättigung dieſer 3 Metalle erforderliche Menge von Chlor. Was dann von dieſem übrig bleibt, iſt mit Natrium verbunden geweſen. Auf dieſe Art beſtimmt man die Quantität eines jeden der 4 Chloride, welche in einem Mineralwaſſer vorhanden ſeyn können.

B) Enthält die in Alkohol auflösliche Salzmaſſe zugleich ſalpeterſaure Salze, ſo wird die Analyſe verwickelt. Ihre Gegenwart und Menge ergiebt ſich nach der Beſtimmung der Quantität der mit Chlor verbundenen Metalle aus dem

Ueberschusse der letztern. Eine andere Methode, die Menge der Salpetersäure auszumitteln, wäre, ein gegebnes Gewicht der Salzmasse mit Kupfer- oder Eisenfeile zu vermengen, das Gemenge in einer pyropneumatischen Glasröhre zu erhitzen, das sich dabei entwickelnde Stickgas aufzufangen und aus dessen Volumen das Gewicht der Salpetersäure zu berechnen. Finden sich in der durch Alkohol educirten Salzmasse Salpetersalze, so ist immer salpetersaures Kali unter den in Alkohol unauflöslichen Substanzen enthalten, worauf eine besondere Rücksicht genommen werden muss.

C. Das in der Abrauchschale Zurückgebliebene wird mit lauwarmem Wasser ausgespült, welches darauf auf den im Filter (in A.) zurückgelassenen, in Alkohol unauflöslichen Rückstand gegossen wird, und man fährt fort, warmes Wasser zuzugiessen, so lange das Durchgegangene etwas Aufgelöstes enthält. Das sich im Wasser Auflösende besteht gewöhnlich in schwefelsauren Salzen von Kalk, Talkerde und Natron, selten von Kali. Diese werden auf die Art getrennt, dass erst ein Tropfen Ammoniak zugesetzt wird, um zu sehen, ob sich ein Niederschlag bildet, welcher dann für sich untersucht werden muss. Hierauf werden die Erden mit kohlensaurem Natron und die Schwefelsäure mit Chlorbarium niedergeschlagen, worauf die Berechnung nach den oben (A) angegebenen Grundsätzen gemacht wird.

D. Enthält das in Untersuchung genommene Wasser Gyps, so muss der im kalten Wasser unaufgelöste Teil einige Zeit mit dem 300fachen seines Gewichtes Wasser gekocht werden, um den Gyps aufzulösen. Die Auflösung wird abgedampft und das Salz in einen offenen Platin- oder Silbertiegel geglüht. Hat der Gyps vor dem Glühen eine gelbliche Farbe, so rührt dieses von Extraktivstoff her.

E. Dasjenige, was weder durch Alkohol, noch durch nachher zugegossenes Wasser von der Schale abgespült werden kann, wird mit ein wenig Salzsäure abgelöst und mit eben dieser Säure der im Wasser unauflösliche, auf dem Filter in C gebliebene Theil aufgelöst. Die Auflösung kann enthalten Eisenoxyd, Manganoxyd, Kalk und Talkerde, welche auf folgende Art getrennt werden: die Flüssigkeit wird in ein hohes Cylinderglas gegossen und darauf in kleinen Theilen mit einer Auflösung des Bicarbonats von Kali oder von Ammoniak vermischt; es entstehet hierbei ein starkes Aufbrausen, das Eisen- und Manganoxyd scheiden sich aus und der Kalk und die Talkerde bleiben als Bicarbonate in der Flüssigkeit aufgelöst zurück. Man trennt den Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit durch Filtriren, wäscht denselben mit Wasser aus, löset ihn wieder in Salzsäure auf und fällt aus der Auflösung, nachdem dieselbe zuvor mit Ammoniak vollkommen neutralisirt worden, zuerst das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Natron und dann das Manganoxyd mit basischem kohlensauern Kali oder Natron, glühet die Niederschläge nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen in einem unbedeckten Platintiegelchen, wägt sie und reducirt ihr Gewicht auf das der Oxydule. Die von Eisen- und Manganoxyd getrennte Flüssigkeit und das Waschwasser des Niederschlags werden mit basischem kohlensauern Kali oder Natron vermischt, um die Kalk- und Talkerde als

Carbonate auszuscheiden, und zur Trockne abgedampft. Man übergiefst dann die trockne Salzmasse mit Wasser, wäscht die unaufgelöst zurückbleibenden Erden wiederholt mit Wasser aus und scheidet die Kalkerde von der Talkerde auf die oben (A) beschriebene Art durch Schwefelsäure u. s. w. von einander. In einigen Wässern findet man kohlensaure Strontia, Fluorcalcium, phosphorsaure Kalkerde und phosphorsaure Thonerde. Man bekommt die Strontia in der Analyse mit dem Kalk zugleich, und sie wird von diesem getrennt, wenn beide in Salpetersäure aufgelöst und zur völligen Trockne abgedampft werden, worauf der Rückstand in absolutem Alkohol, welcher die salpetersaure Strontia unaufgelöst zurückläfst, aufgelöst wird. Die Gegenwart der Fluorsäure wird entdeckt, wenn die in überschüssiger Salpetersäure aufgelösten Erden in einem mit einem reinen Uhrglase bedeckten Platintiegel abgedampft werden, worauf nach dem Eintrocknen der Masse Zeichen dieser Säure auf dem Glase sichtbar werden. Die phosphorsauren Erden werden mit dem Eisenoxyd durch Ammoniak niedergeschlagen. Die Thonerde wird mit Kali, welches auch ihre Phosphorsäure aufnimmt, ausgezogen, und der phosphorsaure Kalk wird erhalten, wenn er mit dem Eisenoxyd in Salzsäure aufgelöst und die Auflösung erst mit Kyan-Eisen-Kalium und dann mit Aetzammoniak niedergeschlagen wird. War in der zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser und endlich mit Salzsäure behandelten Masse Kieselerde verhanden, so bleibt diese unaufgelöst zurück.)

Die Analyse alkalischer Wasser ist einfacher. Man raucht die in Wasser aufgelösten Salze bis zur Trockne ab, glühet und wäget sie, worauf das Salz mit Essigsäure gesättigt und durch essigsaure oder salpetersaure Baria niedergeschlagen und wenn der Niederschlag abgeschieden ist, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wird. (Hierbei ist zu bemerken, dafs man vor dem Niederschlagen mit salpetersaurem Silber, Salpetersäure zusetzen muss, damit kein essigsaures Silber mit niederfalle. Setzt man freie Salpetersäure vom Anfange zu, so hält es schwer, die niedergeschlagene schwefelsaure Baria von salpetersaurer Baria zu befreien). Man berechnet aus dem Gewichte der Niederschläge den Gehalt an schwefelsauren Salzen und an Chloriden; der Ueberschufs ist kohlensaures Alkali. Diese Wässer enthalten bisweilen phosphorsaure Salze. Man entdeckt sie, wenn das überschüssige Silberoxyd mit Salzsäure niedergeschlagen, die Auflösung filtrirt und in einer zugepfropften Flasche mit Aetzammoniak übersättigt wird, wobei sich basische phosphorsaure Baria niederschlägt. Will man nachher auf Kali prüfen, so wird die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft und das Salz in einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst, die die Baria unaufgelöst zurückläfst, worauf das Ammoniak abgedampft und das *geglühte* Salz nach bereits gegebener Vorschrift mit Chlor-Platin-Natrium behandelt wird.

Man hat neuerlich in mehreren Mineralwässern, namentlich in dem Wasser von Carlsbad, Marienbad und Franzensbrunnen, kohlensaures Lithion in geringer Menge gefunden. Man entdeckt die Gegenwart desselben auf die Art, dafs die filtrirte conzentrirte Auflösung der zuvor geglühten auflöslichen

Bestandtheile des Wassers mit reinem phosphorsauren Natron vermischt und zur Trockne abgedampft wird. Wird die trockene Salzmasse in Wasser aufgelöst, so bleibt eine weisse pulverige Substanz unaufgelöst zurück, welche Doppelsalz von phosphorsaurem Natron mit phosphorsaurem Lythion $= NaO + LO + 2\ PO^{2 \cdot 5}$ ist und in geglühtem Zustand 15 p. c. Lithion enthält.

Jod entdeckt man, wenn die Salzmasse mit Salpetersäure übersättigt und destillirt wird, wo dann das Jod sublimirt oder in Verbindung mit Wasser als eine gelbe, das Amylon blau färbende Flüssigkeit übergehet.

Brom — ein Bestandtheil der Mutterlauge der meisten Salzsoolen — wird durch Behandlung der neutralen Mutterlauge mit Chlor in Freiheit gesetzt und dann durch Schütteln derselben mit Aether, welches das Brom aufnimmt, abgeschieden.

Anwendung. Der Nutzen des Wassers in den Operationen der Natur und die Anwendung desselben in den Künsten und dem gemeinen Leben ist bekannt. In der Pharmacie dient das reine Wasser als ein Lösungsmittel sehr vieler Substanzen, und die Aerzte wenden es in sehr vielen Fällen, äusserlich und innerlich, als Eis, als kaltes und heisses Wasser und als Dampf an.

II. Sauerstoff und Stickstoff

a) Atmosphärische Luft. *Aër atmosphaericus.*

Synonyme. Gemeine Luft, atmosphärisches Gas, *Gas atmosphaericum, Gas ventosum.*

Geschichte. Die atmosphärische Luft, welche unsern Planeten (Erdball) von allen Seiten her umgiebt und in jedem nicht mit tropfbar flüssiger oder starrer Materie (also scheinbar leerem) Raume enthalten ist, wurde von unsern Vorfahren bald für eine eigenthümliche elementare Materie, bald für luftförmig gewordenes Wasser gehalten, bis es endlich der pneumatischen Chemie gelang, zu beweisen, dass sie weder das eine, noch das andere, sondern ein Gemeng von Sauerstoffgas und Stickstoffgas sey. Das Verhältniss dieser ihrer Bestandtheile wurde zwar schon von *Cavendish*, ganz genau aber erst zu Anfange dieses Jahrhunderts durch *Alex. v. Humboldt* und *Gay-Lussac* (s. *Gehlen's* Journ. für Chemie B. 5. S. 45) richtig ausgemittelt. Diese und, nach ihnen, andere chemische Naturforscher fanden, dass die Luft aus 21 Vol. Th. Sauerstoffgas und 79 Vol. Th. Stickgas bestehet, und dass dieses Verhältniss constant, d. h. überall — auf Höhen wie in Tiefen, unter allen Zonen und zu allen Jahreszeiten — dasselbe ist. Ausser diesen Gasarten enthält die Luft eine veränderliche Quantität Wasserdampf, ungefähr $\frac{1}{1000}$ Kohlensäuregas und unmessbare kleine Mengen all der flüchtigen Stoffe, die stets von der Erde aufsteigen, welche aber theils von der Luft selbst nach und nach zersetzt, theils von dem Wasser (dem Meere) und der porösen Erde wieder angezogen und so verändert werden, dass sie nach kurzer Zeit völlig verschwinden. Die ganze Masse der unsern Planeten umgeben-

den Luft iſt nach *Prevoſt's* Berechnung (ſ. *Bibliothèque des ſciences et des arts.* J. 1816. Juliusheft) gleich dem Gewichte von 3986 franzöſiſchen oder 2391,6 geographiſchen Kubikmeilen Queckſilbers. Das Gewicht des in ihr enthaltenen Sauerſtoffgaſes beträgt daher ſo viel, als das Gewicht von 900 franzöſiſchen Kubikmeilen dieſes Metalles.

Eigenſchaften. Die atmoſphäriſche Luft hat die Eigenſchaften ihrer Beſtandtheile. Sie iſt farblos und durchſichtig, daher unſichtbar, geruch- und geſchmacklos, ſperrbar, ausdehnſam und läſst ſich zuſammendrücken, wobei ſich ihr Volumen (ſowie das der meiſten andern Gasarten) genau im umgekehrten Verhältniſſe mit dem Drucke ändert, ſo daſs alſo ein gegebenes Volumen Luft (oder eines andern Gaſes) ſich um die Hälfte verkleinert, wenn der Druck verdoppelt wird, oder ſich um die Hälfte vergröſsert (ausdehnt), wenn der Druck um die Hälfte vermindert wird. Sie wird von unſerm Planeten, wie jede andere irdiſche Materie, angezogen und dadurch nicht nur vor unendlicher Ausdehnung oder Zerſtreuung im Raume geſchützt, ſondern ſelbſt mit der Eigenſchaft der Schwere begabt, ſo daſs ſie auf die Oberfläche der Erde einen Druck ausübt, welcher im Mittel gleich iſt dem Drucke einer Queckſilberſäule von 28 par. Zoll Höhe. Unter dieſem Druck und bei einer Temperatur von 0° Celſ. wiegen 100 rheinl. D. D. Kubikzoll Luft nahe 38 Gran N. M. G. Wärme dehnt die Luft (und jede andere elaſtiſche Flüſſigkeit) aus; dieſe Ausdehnung beträgt für jeden Grad des Celſius'ſchen Thermometers 0,00375 oder $\frac{1}{266,67}$ ihres Volumens, und es werden alſo 100 Volumtheile Luft von der Temperatur 0° beim Erhitzen bis zu 100° Celſ. zu 137,5 Volumtheile ausgedehnt. Auch Waſſerdampf (und der Dampf jeder andern verdampfbaren Flüſſigkeit) vergröſsert das Volumen der Luft, denn er verhält ſich gegen dieſe wie ein leerer Raum; und die Ausdehnung iſt um ſo gröſser, je höher die Temperatur des Dampf ausgebenden Waſſers oder die Spannung des Dampfes iſt. So werden z. B. 100 Volumtheile trockener Luft von Waſſer, welches die Temperatur von 75° Celſ. hat, zu 160,14 Volumtheilen ausgedehnt, weil Waſſerdampf von dieſer Temperatur eine Spannung hat, welche dem Druck einer Merkurſäule von 126,19 Linien Höhe gleich iſt und daher den gewöhnlichen Druck der Luft von 336 Linien (= 28 par. Zoll) um 126,19 Linien Queckſilberhöhe vermindert, ſo daſs alſo nur ein Druck von (336 — 126,19 =) 207,79

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Queckſilberhöhe Statt findet (209,79:336 = 100:160,14.) Dieſes Verhalten der Luft gegen Wärme und Waſſerdämpfe hat der pharmaceutiſche Chemiker in vielen Fällen ſorgfältig zu beachten. Er muſs z. B. bei Deſtillationen dafür ſorgen, daſs die in dem Deſtillirapparate vorhandene Luft ſich ausdehnen, d. h. entweichen könne, wenn ihre expanſive Elaſticität durch die Wärme und das Auftreten von Dämpfen geſteigert wird.

Die chemiſchen Eigenſchaften der atmoſphäriſchen Luft ſind die des mit Stickgas verdünnten Sauerſtoffgaſes. Sie bedingt und unterhält, wie dieſes, das Verbrennen der Körper und den Reſpirationsproceſs der Thiere und Pflanzen. Bei allen Proceſſen des Verbrennens in atmoſphäriſcher Luft wird das Sauerſtoffgas derſelben entweder in dem brennbaren Körper fixirt, oder es löſet dieſen auf und bildet in beiden Fällen neue Zuſammenſetzungen. Bei der Reſpiration wird das Volumen der Luft nicht merklich verändert; allein ein Theil ihres Sauerſtoffes verſchwindet und es tritt an die Stelle deſſelben ein gleiches Volumen Kohlenſäuregas. Läſst man daher in eingeſchloſſener Luft brennbare Körper verbrennen, oder Thiere lange genug athmen, ſo wird nach und nach der gröſste Theil des Sauerſtoffgaſes mit anderer Materie verbunden und die Luft hört dann auf, ferner das Verbrennen und die Reſpiration zu unterhalten; daher das endliche Verlöſchen des Feuers und brennender Körper, das Erſticken der Menſchen und Thiere und das Abſterben der Pflanzen in geſchloſſenen, vor dem Zutritt der äuſsern Luft geſchützten, Räumen.

Reinigung und Verbeſſerung der Luft. Wenn eingeſchloſſene Luft durch Proceſſe des Verbrennens, des Athmens u. ſ. w. ſo ſehr desoxydirt — verdorben — worden, daſs ſie nicht mehr zur Unterhaltung dieſer Proceſſe tauglich iſt, ſo muſs ſie aus dem Raume entfernt und durch friſche Luft erſetzt werden, was am leichteſten auf die Art geſchieht, daſs man den geſchloſſenen Raum öffnet und mit der äuſsern Luft in Gemeinſchaft ſetzt. Eben ſo verfährt man mit Luft, welche mit ſchädlichen Gasarten oder Dämpfen geſchwängert iſt. Saure Gasarten können aus der Luft durch Ammoniakgas oder gelöſchten Kalk, und alkaliſche Dämpfe, z. B. Ammoniak, durch flüchtige Säuren, z. B. Eſſigſäure, niedergeſchlagen und entfernt werden. Zur Zer-

störung der in eingeschlossener und freier Luft vorhandenen Miasmen und stinkenden Effluvien von faulenden Thier- und Pflanzenkörpern dienen vorzüglich Räucherungen mit Chlor, welches man aus einer Mischung von Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure (s. Chlor, Darstellung desselben) gasförmig auftreten und in der zu reinigenden Luft sich verbreiten läfst. Auch frisch ausgeglühte Holzkohle auf Drathsieben ausgebreitet, reinigt nach *Döbereiner's* Erfahrung (s. *Schweigger's* Journ. für Chemie. B. 10. S. 272 ff.) die mit riechenden Dämpfen erfüllte Luft und absorbirt wahrscheinlich auch die Miasmen. (Man stellt die Kohle in die kälteste Ecke des Zimmers, wo die kalte Wand die Luft immer abkühlt und sie dadurch in abwärts strömende Bewegung versetzt, oder man hängt das mit Kohlen gefüllte Sieb über einem geheizten Ofen auf, damit die warme, aufwärts strömende, Luft die Kohle berühre.) — Luft, welche mit brennbaren Dämpfen, z. B. von Weingeist, Aether u. s. w. erfüllt ist, läfst sich nicht wohl reinigen, und mufs daher durch Luftzug aus dem Raume entfernt werden. Da solche Luft bei Annäherung eines brennenden Körpers sich oft entzündet und so stark explodirt, dafs nicht selten das ganze Haus, worin die Explosion Statt findet, zerstört wird, so müssen alle brennende Körper von derselben entfernt gehalten werden; und ist man genöthigt, in den mit solcher Luft erfüllten Raum künstliches Licht zu bringen, so wende man dazu stets die *Davy*'sche Sicherheitslaterne an.

Prüfung. Will man die atmosphärische Luft auf ihren Sauerstoffgehalt prüfen, so verfahre man auf folgende Art. Man lasse in eine mit Quecksilber gefüllte graduirte, in 200 gleiche Raumtheile abgetheilte, Glasröhre erst 100 Volumtheile der zu untersuchenden Luft und dann 50 bis 60 Volumtheile reines Wasserstoffgas treten und führe hierauf durch das Quecksilber eine an einem dünnen Drathe befestigte Platinkugel (s. Platin) in das Gasgemisch. Nach kurzer Zeit wird man bemerken, dafs das Quecksilber in der Röhre steigt und das Gasvolumen also vermindert wird, was, wenn die Platinkugel stets schwimmend auf dem Quecksilber erhalten wird, so lange dauert, bis alles Sauerstoffgas von dem Wasserstoffgas absorbirt und damit zu Wasser verdichtet ist. Nach beendigtem Processe senke man die Röhre so tief in das sperrende Quecksilber der pneumatischen Wanne, bis die Oberfläche des in der Röhre enthaltenen Quecksilbers mit der äussern in einer horizontalen Ebene liegt, was auch beim Einbringen der Luft und des Wasserstoffgases in die Röhre geschehen mufs, damit jedes der eingelassenen Gase einerlei Ela-

sticität mit der äussern Luft habe, und sehe nun nach, um wie viel Volumtheile der Raum des ganzen Gasgemisches sich vermindert habe. Man dividire die Volumtheile der ganzen Raumverminderung (welche 3mal so gross, als das Volumen des absorbirten Sauerstoffgases ist, weil 1 Volumtheil des letztern sich stets mit 2 Volumtheilen Wasserstoffgas verbindet) mit der Zahl 3 und betrachte den Quotienten als die Volummenge des vorhanden gewesenen Sauerstoffgases. Soll das Resultat dieser Prüfung ganz genau seyn, so sorge man dafür, dass während des Versuches die Temperatur gleich bleibe. (Man lese hierüber nach: *Döbereiner's* pneumatische Chemie. Heft 1. S. 40 — 67.) Oder man fülle eine in 100,200 oder 1000 Theile abgetheilte Glasröhre mit der zu prüfenden Luft, tauche sie in eine Flüssigkeit, welche die Eigenschaft hat, das Sauerstoffgas total zu absorbiren, und lasse sie in diesem Zustande so lange stehen, bis sich das Volumen der Luft nicht mehr verändert. Die Grösse der Raumverminderung drückt die Volummenge des vorhanden gewesenen Sauerstoffgases unmittelbar aus. Flüssigkeiten, welche Sauerstoffgas ziemlich schnell absorbiren, sind 1) eine Auflösung von Schwefelkalium in *kaltem* Wasser und 2) mit Salpetergas geschwängerte Auflösungen des Eisens in Säuren. Auch Phosphor absorbirt das Sauerstoffgas total und rascher, als diese Flüssigkeiten, wenn er in der zu prüfenden Luft bis zum Entzünden erhitzt wird. Man nennt alle diese das Sauerstoffgas verdichtende Substanzen *eudiometrische* (oder *oxymetrische*) und die Werkzeuge (graduirte Glasröhren), deren man sich zur Prüfung der Luft bedient, *Eudiometer*. Eine genaue Beschreibung derselben und des Verfahrens bei ihrem Gebrauche findet man in jedem ausführlichen Handbuche der Chemie. Ich empfehle den angehenden pharmaceutischen Chemikern, welche nach höherer wissenschaftlicher Bildung streben, diesen Zweig der pneumatischen Chemie und letztere selbst gründlich zu studiren und dabei *Faradey's* lehrreiche Schrift: *Chemische Manipulationen*, Weimar 1829, zu benutzen. Durch das Studium dieser und anderer der pneumatischen Chemie gewidmeten Schriften gewinnt man gar bald die Ueberzeugung, dass man ohne gründliche Kenntnisse dieses Theiles der höhern Chemie nicht auf chemische Bildung und noch weniger auf den Namen eines Chemikers Anspruch machen kann.

Der Wassergehalt der Luft wird am sichersten und leichtesten auf die Art entdeckt, dass man mit Hülfe des *Daniel*'schen oder *Döbereiner*'schen Schwefelätherhygrometers die Temperatur bestimmt, bei welcher der Wasserdampf sich zu Thau condensirt und aus dem Unterschied dieser Temperatur und der der Luft 1) die Tension und 2) das Volumen oder Gewicht des Wasserdunstes berechnet (s. *Daniell* in *Gilbert's* Annalen d. Phys. B. 65. S. 169 und 403.)

b) Salpetersäure. *Acidum nitricum.*

Synonyme. Stickstoffsäure, Salpetergeist, Septische Säure, Scheidewasser, *Acidum azoticum, Spiritus nitri, Acidum septicum, Aqua fortis.*

Geschichte. Priestley bemerkte zuerst, dass, wenn man elektrische Funken durch ein Gemenge von Sauerstoffgas und

Stickgas über Waſſer ſchlagen läſst, eine Säure erzeugt werde, und *Cavendiſh* bewies 1785, daſs unter dieſen Umſtänden beide Gasarten eine chemiſche Verbindung eingehen und dieſelbe Säure bilden, welche im Salpeter enthalten iſt.

Die Salpeterſäure kannte bereits *Geber* im 8ten Jahrhundert. *Raymund Lull* (ſ. d. *Teſtament. l.* LXII. bei *Manget bibliotheca chemic. curioſa.* B. 1. S. 745) ſtellte dieſelbe im Anfange der 2ten Hälfte des 13ten Jahrhunderts durch Erhitzen eines Gemenges aus Salpeter und Thon dar. — *Baſil. Valentinus* (ſ. d. letztes Teſtament. Th. 4. S. 227 u. Offenbarung der geheimen Handgriffe S. 1.) verbeſſerte nicht nur dieſes Verfahren, die Salpeterſäure zu bereiten, ſondern beſchrieb es auch deutlicher, lehrte ferner auch, ſie durch Vitriol aus dem Salpeter austreiben, und gab ihr den Namen *Salpeterwaſſer*, der erſt in der Folge mit dem Namen *Scheidewaſſer*, *Aqua fortis*, *Salpeterſpiritus*, vertauſcht wurde. — Der berühmte *Glauber* (ſ. *Boerhaave Elementa chimiae Lib* II. *proc.* CXXXIV S. 394 u. *Gmelin's* Geſchichte der Chemie 1. B. S. 628 Anm. *m.*) ſtellte ſie endlich in der letzten Hälfte des 17ten Jahrhunderts aus dem Salpeter durch Vitriolöl im rauchenden Zuſtande dar, in welchem ſie nach ihrem Erfinder den Namen: *Glaubers rauchender Salpetergeiſt* (*Spiritus nitri fumans Glauberi*) erhielt. — *Bernhardt* (ſ. d. chym. Verſuche und Erfahrungen. Leipzig, 1755. 8.) erläuterte 1755 dieſe Proceſſe der Salpeterſäurebereitung beſſer und gab zuerſt Anleitung, dieſe Säure fabrikmäſsig zu bereiten.

Beiträge, theils zur Verbeſſerung der Salpeterſäurebereitung, theils zur Aufklärung des ganzen Proceſſes derſelben und einiger Erſcheinungen, welche denſelben begleiten u. ſ. w. lieferten *Engelhardt* (ſ. Journ. d. Pharmac. 6. B. S. 74), *Lichtenberg* (ſ. d. Berlin. Jahrb. für 1800 S 30 — 35 und das allg. Journ. der Chemie. B. 10. 1803. S. 404 - 411.), *Süerſen* (ſ. *Gehlen's* neues allg. Journ. d. Chemie B. 4. Berlin 1805. S. 188 — 196 u. *Bucholz* Alm. für Sch. u. Ap. auf das Jahr 1806. S. 80 — 85.), *Bucholz* (ſ. d. Alm. für Sch. u. Ap. 1813. S. 141.), *Döbereiner* (ſ. d. Berlin. Jahrb. d. Pharm. 1811. *Schweigger's* Journ. B. 8. S. 239 u. *Trommsdorff's* Journ. B. 23. St. 2. S. 49) und *Mitſcherlich* (ſ. *Poggendorf's* Annalen d. Phyſ. Jahrg. 1829 Heft 4. S. 618).

Vorkommen. Die Salpeterſäure wird in der Natur ſehr häufig gebildet, z. B. bei Gewittern durch die Elektricität, beim Verweſen ſtickſtoffhaltiger organiſcher Subſtanzen, welche auſser mit Luft, auch mit Kalk u. ſ. w. in Berührung ſtehen u. ſ. w., aber ſie findet ſich demungeachtet nicht frei, ſondern immer mit baſiſchen Oxyden oder mit Ammoniak zu Salzen verbunden, welche *ſalpeterſaure* oder Salpeterſalze genannt werden.

Darſtellung. Die Salpeterſäure wird aus ſalpeterſaurem Kali durch Deſtillation mit Schwefelſäure oder rothem ſchwefelſauren Eiſenoxyd dargeſtellt, wozu man im Groſsen keſſel- oder cylinderförmige Retorten von Guſseiſen, im Kleinen aber Glasretorten anwendet. Die eiſernen Retorten werden inwendig mit ei-

ner dicken Kruſte von Eiſenoxyd überzogen, damit die Säure ſie nicht auflöſe. Sie werden dann, wenn ſie mit dem ſalpeterſauren Kali und der Schwefelſäure oder dem rothen ſchwefelſauren Eiſenoxyde in angemeſſenen Verhältniſſen beſchickt ſind, durch Röhren mit einer Reihe von Ballons in Verbindung geſetzt, verkittet und anfangs mäſsig, nach und nach aber ſtärker und ſo lange erhitzt, bis keine rothen Dämpfe mehr zum Vorſchein kommen. In der Hitze und auch wegen Mangel an Waſſer zerfällt ein groſser Theil der Säure in ſalpetrige Säure, welche in rothen Dämpfen erſcheint, und in Sauerſtoffgas. Erſtere wird theils von der mitübergehenden unzerſetzten Säure aufgenommen und zu rauchender Salpeterſäure condenſirt, theils von dem Waſſer abſorbirt, welches man Behufs ihrer Verdichtung in die Ballons gegoſſen hatte, wo ſie auch dann den gröſsten Theil des entwickelten Sauerſtoffgaſes wieder einſaugt. Die ſo gewonnene Säure wird nun entweder für ſich als *concentrirte rauchende Salpeterſäure* oder vermiſcht mit 1 oder 2 Theilen Waſſer als *doppeltes* oder *einfaches Scheidewaſſer* (*Aqua fortis duplex* und *Aqua fortis ſimplex*) in den Handel gebracht. Sie iſt jedoch nicht für alle Zwecke, für die ſie beſtimmt iſt, rein genug, denn ſie enthält auſser mehr oder weniger ſalpetriger Säure, auch Chlor und faſt immer Schwefelſäure. Man reinigt ſie, indem man ſie in Glasretorten deſtillirt, das erſte Deſtillat, welches das Chlor und die ſalpetrige Säure enthält, wegnimmt und, nach gewechſelter Vorlage, die Deſtillation ſo lange fortſetzt, bis ungefähr $\frac{9}{10}$ der ganzen Säuremaſſe übergegangen ſind. Dieſer zweite Theil der Deſtillation iſt faſt chemiſch reine Salpeterſäure und der Rückſtand beſteht gröſstentheils aus Schwefelſäure, wenn dieſe in der Salpeterſäure vorhanden war.

Um Salpeterſäure im Kleinen zum chemiſchen oder pharmaceutiſchen Gebrauche darzuſtellen, gebe man in eine geräumige Tubulatretorte 100 Theile gröblich zerſtückelten reinen, trocknen Salpeter (ſalpeterſaures Kali, welches durch wiederholtes Kryſtalliſiren gereinigt worden) und übergieſse denſelben nach und nach mit 97 Theilen concentrirter engliſcher Schwefelſäure (Schwefelſäurehydrat) von 1,844 bis 1,85 ſpec. Gew., jedoch mit der Vorſicht, daſs von dieſer Säure nichts in den Hals der Retorte gelange. Man ſetze die Retorte mit ihrem Inhalte in ein Sandbad oder in einen Drath-

korb, füge an den Hals derselben luftdicht eine tubulirte und mit einem zweischenkligen Gasleitungsrohre versehene Vorlage von 2 bis 3mal gröſserer Capacität, als die der Retorte ist, und führe den äuſsern Schenkel des Gasleitungsrohres in eine mit kaltem Waſſer umgebene hohe Glasflasche mit enger Mündung fast bis auf den Boden, ohne die Mündung derselben zu verschlieſsen. Man erhitze dann den Inhalt der Retorte durch Kohlenfeuer nach und nach bis zum lebhaften Kochen deſſelben, bei welcher Temperatur die Salpetersäure theils dampfförmig, theils flüſſig in schnell auf einander folgenden Tropfen übergeht, und erhalte diese Temperatur, bis die kochende Maſſe zu erstarren beginnt; jetzt verstärke man das Feuer bis zum völligen Flüſſigwerden derselben und so lange, als noch Salpetersäure destillirt. Nach beendigtem Proceſſe laſſe man den Apparat erkalten, nehme ihn dann mit Vorsicht auseinander und fülle die in der Vorlage enthaltene Salpetersäure in mit eingeriebenen Glasstöpseln versehene Gläser. Man erhält auf diese Art (aus 100 Th. Salpeter) 65 Th. concentrirter, mäſsig gelb gefärbter Salpetersäure und, als Rückstand, saures schwefelsaures Kali, welches theils als solches, theils zu andern Zwecken benutzt werden kann.

Will man die Salpetersäure ganz farblos und chemisch rein, d. h. frei von salpetriger Säure und jeder Spur von Chlor haben, so bringe man sie in eine reine, mit einer Vorlage versehene Retorte und erhitze sie darin so lange, bis sie ganz farblos erscheint. Die salpetrige Säure und das Chlor gehen dampf- und gasförmig in die Vorlage über, wo sie durch Waſſer zu gewöhnlichem Scheidewaſſer verdichtet werden können, und die reine Salpetersäure bleibt als eine farblose Flüſſigkeit in der Retorte zurück. Fürchtet man, daſs sie Schwefelsäure enthalten möchte, was sich durch einen einfachen Prüfungsversuch ausmitteln läſst, so werfe man etwas gepülvertes salpetersaures Bleioxyd in die Retorte und destillire die Säure in eine neu angelegte Vorlage über, und bewahre dann dieselbe als *reine concentrirte Salpetersäure* in Gläsern, welche mit eingeriebenen Stöpseln verschloſſen werden können, an einem dunkeln Orte zum Gebrauche auf.

Bei der Darstellung der Salpetersäure im Groſsen wendet man auf 12 Gew. Theile Salpeter nur 8 Gew. Th. Schwefelsäure an, weil man gefunden zu haben

glaubt, daſs bei dieſem Verhältniſſe die concentrirteſte Salpeterſäure gewonnen werde.

In Ermangelung einer Tubulatretorte und eines tubulirten Recipienten kann man eine gewöhnliche Retorte und Vorlage anwenden, nur muſs man dann die Schwefelſäure mittelſt einer langen Röhre in den Bauch der Retorte füllen, damit der Retortenhals rein bleibe. Auch darf dann die Vorlage mit dem Retortenhalſe nicht luftdicht, ſondern nur loſe, alſo ohne die Fugen zu lutiren, verbunden werden, damit die während des Proceſſes durch die Wärme ausgedehnt werdende atmoſphäriſche Luft des Apparats und die ſich entwickelnden Gasarten (z. B. Chlor und Sauerſtoffgas) entweichen können. Hält man die Vorlage durch aufgelegte naſſe Tücher ſtets kühl, ſo condenſiren ſich in derſelben die übergehenden ſalpeterſauren und ſalpetrigſauren Dämpfe ſehr ſchnell, ſo daſs nichts verloren gehet.

Erklärung. Wenn Salpeter ($KO + NO^5$) und Schwefelſäurehydrat ($SO^3 + HO$) auf einander wirken, ſo verbindet ſich die Schwefelſäure mit dem Kali des Salpeters zu ſchwefelſaurem Kali und die Salpeterſäure wird frei. Soll aber der Salpeter leicht und vollſtändig zerlegt und die frei gewordene Salpeterſäure, welche zu ihrem iſolirten Beſtehen $1\frac{1}{2}$ Atom Hydratwaſſers bedarf, nicht zum Theil zerſetzt werden, ſo muſs man auf 1 Atom (102 Gew. Theile) Salpeter 2 Atome ($2 \times 49 = 98$ Gew. Th.) Schwefelſäurehydrat wirken laſſen, ſo daſs ſaures ſchwefelſaures Kali ($KO + 2 SO^3$) und anderthalbfaches Salpeterſäurehydrat gebildet werden. Letzteres verwandelt ſich ſchon bei der Temperatur des kochenden Waſſers in Dampf, welcher übergehet und ſich verdichtet, und erſteres bleibt als eine ziemlich feuerbeſtändige Salzmaſſe noch mit $\frac{1}{2}$ Atom Hydratwaſſer der Schwefelſäure begabt zurück. $(KO + NO^5) + 2 (SO^3 + HO) = (KO + 2 SO^3 + 0{,}5\ HO) + (NO^5 + 1{,}5\ HO)$.

Beobachtet man die Erſcheinungen der Salpeterſäurebereitung genau, ſo gewahrt man, daſs im Anfange des Proceſſes rothe Dämpfe auftreten, welche die Retorte und die Vorlage erfüllen; daſs dann weiſse oder nur ſchwach gelb gefärbte Dämpfe erſcheinen, welche ſich ſchnell verdichten, und daſs hierauf gegen das Ende des Proceſſes wieder rothe Dämpfe zum Vorſchein kommen, welche von der bereits übergegangenen tropfbarflüſſigen Säure abſorbirt werden und dieſe dunkelgelb färben. Die Urſache dieſer wechſelnden Erſcheinungen liegt in dem eigenthümlichen Verhalten der Salpeterſäure gegen concentrirte Schwefelſäure. Dieſe entzieht nämlich, ſo lange ſie noch groſsentheils frei iſt, der im Anfange des Proceſſes freiwerdenden kleinen Menge von Salpeterſäure das zum Beſtehen derſelben erforderliche Waſſer und veranlaſst dadurch, daſs ſie in Sauerſtoffgas und ſalpetrige Säure zerfällt, welche letztere als ein rother Dampf auftritt. So wie aber der Salpeter ſchmilzt, wird der gröſste Theil der Schwefel-

säure von dem Kali (des Salpeters), und das Wasser derselben von der Salpetersäure angezogen, welche damit chemisch verbunden, in Form weisser Dämpfe entweicht, so lange, bis zuletzt wieder die Anziehung des entstandenen sauren schwefelsauren Kalis gegen das Wasser der Salpetersäure thätig wird, wo dann die partielle Zersetzung der Salpetersäure aufs Neue beginnt und bis zu Ende des Processes fortdauert. Enthält der Salpeter Kochsalz oder ein anderes Chlorid, was immer der Fall ist, wenn er vor der letzten Krystallisation nicht mit salpetersaurem Silberoxyd gereinigt worden ist, so wird im Processe der Eduktion der Salpetersäure auch Salzsäure gebildet, welche in dem Augenblicke ihrer Entstehung mit einem Theile der Salpetersäure in Reaction tritt und damit Chlor, Wasser und salpetrige Säure bildet, weil $HCl + NO^5 = Cl + HO + NO^4$. — Das Chlor entweicht mit der salpetrigen Säure in Gas- und Dampfform bei einer weit niedrigern Temperatur, als die unzersetzte Salpetersäure, und es ist daher möglich, die chlorhaltige Salpetersäure durch bloßes gelindes Erhitzen zu reinigen.

Versucht man, den Salpeter durch wasserfreie Schwefelsäure zu zersetzen, so zerfällt die freiwerdende Salpetersäure augenblicklich und mit heftiger Explosion in salpetrige Säure und Sauerstoffgas.

Bei der Behandlung des Salpeters mit rothem schwefelsauern Eisenoxyd verbindet sich die Schwefelsäure des letztern mit dem Kali des erstern zu schwefelsaurem Kali, wodurch Eisenoxyd und Salpetersäure in Freiheit gesetzt werden. Letztere wird durch die Wärme in Dampf und wegen Mangel an Wasser gröſstentheils in salpetrige Salpetersäure verwandelt, welche bei nachheriger Verdünnung mit Wasser in Salpetersäure und Salpetergas zerfällt.

Eigenschaften. Die wasserfreie Salpetersäure ist uns unbekannt. Die auf obige Weise dargestellte enthält nach *Philips* (s. *Philosoph. Mag. and Ann. of Philos.* II. S. 429) in 100 Theilen 80,16 Theile Säure und 19,84 Theile Wasser, ist also eine Verbindung von 2 Atomen ($= 2 \times 54$) Säure und 3 Atomen ($= 3 \times 9$) Wasser ($= 2NO^5 + 3HO$). In diesem Zustande ist die Salpetersäure flüssig, farblos und von 1,5033 spec. Gew. Sie ist höchst sauer und ätzend, röthet lebhaft die Lackmustinktur, zerstört fast alle organischen Stoffe, desorganisirt die thierischen Körper fast augenblicklich und färbt sie gelb, wirkt demnach in concentrirtem Zustande als eines der heftigsten Gifte, obgleich sie, mit vielem Wasser verdünnt, ohne Gefahr innerlich genommen werden kann. Sie leitet die Elektricität und wird vom Lichte partiell zerlegt, wobei sie eine gelbe Farbe erhält und Sauerstoffgas ausgiebt; sie muss daher vor Einwirkung des Sonnenlichts geschützt werden. Sie ist sehr flüchtig und kocht unter einem Druck von 28″

bei + 86 bis 90° Celſ.; bei — 50° erſtarrt ſie zu einer blättrigen Maſſe.

Die concentrirte Salpeterſäure ſtöſst an freier Luft einen weiſsen Dampf aus, zieht nach und nach Waſſer an, nimmt dabei am Gewichte zu und wird verdünnt. Sie erhitzt ſich beim Vermiſchen mit Waſſer, mehr noch mit Weingeiſt, und erregt Kälte, wenn ſie mit Schnee oder Eis vermengt wird. Sie hält ihren Sauerſtoff nicht feſt gebunden und oxydirt daher faſt alle trennbare Körper von metalliſcher und nichtmetalliſcher Natur, wobei ſie ſelbſt meiſtens zu Stickſtoffoxyd (NO^2), zuweilen auch zu Stickſtoffoxydul (NO) reducirt wird. Eben ſo oxydirt ſie alle Pflanzen- und Thierſtoffe und verwandelt, wenn ſie verdünnt iſt, erſtere in Kohlenſäure, Waſſer, Oxalſäure, Aepfelſäure oder Schleimſäure und letztere in Kohlenſtickſtoffſäuren. Wird ſie mit concentrirter Schwefelſäure vermiſcht und damit erhitzt, ſo zerfällt ſie in ſalpetrige Säure und Sauerſtoffgas. Dieſe Miſchung entzündet die meiſten ätheriſchen Oele. Die reine Salpeterſäure beſtehet aus 1 Atom Stickſtoff und 5 Atomen Sauerſtoff, hat alſo die Zahl ($14 + 5 \times 8 =$) 54: ihre chemiſche Formel iſt NO^5 oder $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ ($\ddot{A}$).

Die *gelbe* oder *rothe rauchende Salpeterſäure* iſt ein Gemiſch von Salpeterſäure und ſalpetriger Säure und wird *Acidum nitroſo-nitricum* genannt. Sie ſtöſst an der Luft rothe Dämpfe aus, wird in gelinder Hitze zerſetzt, wobei die ſalpetrige Säure als rother Dampf ſich ausſcheidet, und zerfällt beim Vermiſchen mit Waſſer in Salpeterſäure und Stickſtoffoxydgas. Wird ſie nach und nach mit Waſſer vermiſcht, ſo wird ſie erſt grün, dann blau und zuletzt farblos. Sie beſitzt übrigens alle die der concentrirten reinen Salpeterſäure zukommenden Eigenſchaften, oxydirt aber die brennbaren Körper noch leichter als dieſe.

Die *ſalpetrige Säure* iſt eine Verbindung von 1 Atom Stickſtoff mit 3 Atomen Sauerſtoff = NO^3. Sie erſcheint nur bei niederer Temperatur tropfbar flüſſig und dann grünnlich oder pomeranzengelb von Farbe, wird aber bei — 20° Celſ. ganz farblos. In Berührung mit Luft bildet ſie ſchnell ein rothes Gas und von Waſſer wird ſie unter ſtarkem Aufbrauſen in Salpeterſäure und Stickſtoffoxydgas zerlegt.

Das *Stickſtoffoxydgas* oder auch *Salpetergas* und *nitröſe Luft* genannt, welches bei Behandlung der Salpeterſäure mit Metallen (Kupfer, Queckſilber) und bei der Vermiſchung der ſalpetrigen Säure mit Waſſer hervorgehet, iſt farblos, permanent elaſtiſch und zeichnet ſich von allen andern Gasarten dadurch aus, daſs es von der Auflöſung eines jeden Eiſenoxydulſalzes total und ſchnell abſorbirt wird und dieſe Auflöſung

braun färbt, und daſs es, wenn es mit Sauerſtoffgas oder atmoſphäriſcher Luft in Berührung kommt, einen rothen Dampf bildet, welcher entweder ſalpetrige, oder ſalpetrige Salpeterſäure iſt. Erſtere entſteht aus der Vermiſchung von 100 Maaſs Stickſtoffoxydgas mit 25 Maaſs Sauerſtoffgas, und letztere, wenn 100 Maaſs Stickſtoffoxydgas 50 Maaſs Sauerſtoffgas aufnehmen. Es beſtehet aus 1 Atom Stickſtoff und 2 Atomen Sauerſtoff, wird daher durch die Zahl 30 und die Formel NO^2 ($\ddot{N}$ oder $\ddot{A}$) dargeſtellt.

Das *Stickſtoffoxydulgas*, bekannt unter dem Namen *Luſtgas*, welches erhalten wird, wenn man Eiſen oder Zink in ſehr verdünnter Salpeterſäure auflöſet, oder wenn man Salpetergas über einer Auflöſung von ſchwefligſaurem Kali ſo lange ſtehen läſst, bis es ſich zur Hälfte ſeines Volumens vermindert hat, unterſcheidet ſich vom Salpetergas ſehr merklich. Es iſt farblos, 22mal ſchwerer als das Waſſerſtoffgas, riecht und ſchmeckt angenehm ſüſs, unterhält das Verbrennen, läſst ſich (etwa 4 — 5 Minuten lang) einathmen und bringt dann einen ſehr behaglichen Rauſch und eine ausgelaſſene Fröhlichkeit hervor. Es reagirt weder ſauer, noch baſiſch, und wirkt nicht auf das Sauerſtoffgas. Vom Waſſerſtoffgas wird es unter Mitwirkung des ſchwammigen Platins zerſetzt; es wird Waſſer gebildet und das Stickgas in Freiheit geſetzt. Es wird vom Waſſer und Alkohol aufgelöſet; erſteres nimmt ungefähr $\frac{3}{4}$ und letzterer das $1\frac{1}{2}$fache ſeines Volumens auf. Dieſes Gas iſt NO ($\dot{N}$ oder $\dot{A}$), d. h. eine Verbindung von gleichen Antheilen Stickſtoff und Sauerſtoff. Es findet ſich chemiſch mit den Elementen von 2 Atomen Waſſer verbunden in dem ſalpeterſaurem Ammoniak ($\overset{4}{H}\overset{2}{N}\overset{6}{O}$), woraus es durch Zerſetzung in einer mit einer Gasleitungsröhre verſehenen Retorte bei einer Temperatur, bei welcher es nach dem Schmelzen kocht, ohne dabei weiſse Dämpfe auszugeben, ſehr leicht, rein und in der gröſsten Menge erhalten werden kann, denn $\overset{4}{H}\overset{2}{N}\overset{6}{O} = 4\,HO + 2\,NO$.

Prüfung. Die reine concentrirte Salpeterſäure muſs farblos ſeyn und das angegebene ſpec. Gewicht haben und darf in ihrem mit 6 bis 8 Theilen deſtillirten Waſſers verdünnten Zuſtande weder von ſalpeterſaurer Silberſolution, noch von aufgelöſter ſalpeterſaurer Baria getrübt oder gefällt werden. Iſt ſie frei von ſalzartigen Subſtanzen, ſo verflüchtigt ſie ſich in einem Uhrglaſe vollſtändig, d. h. ohne einen Rückſtand zu laſſen.

Anwendung. Die Salpeterſäure wird in ſehr verdünntem Zuſtande innerlich und äuſserlich als Arzneimittel angewendet. Sie dient zur Auflöſung vieler Metalle und zur Bereitung verſchiedener Präparate, welche in der Pharmacie und den Künſten gebraucht werden. Sie iſt der acide Beſtandtheil des Salpeters, welcher ſo häufig als Arzneimittel, zur Aufbewahrung vieler Speiſen und zur Bereitung des Schieſspulvers benutzt wird.

III. Sauerstoff und Kohlenstoff.

Kohlensäure. *Acidum carbonicum.*

Synonyme. Kohlenstoffsäure, Diamantsäure, Luftsäure, Kalksäure, Kreidensäure, fixe Luft, wildes Gas, Mostgas, Brunnengeist, Mineralgeist, wilder Geist, mephitische Luft.

Geschichte. Die Kohlensäure war die erste Gasart, welche man von der atmosphärischen Luft unterscheiden lernte; mit ihrer Entdeckung beginnt die pneumatische Chemie. *Paracelsus* und *Van Helmont*, welche im 16ten Jahrhundert lebten, kannten sie, jedoch sehr unvollkommen. *Hales* erkannte sie als einen wesentlichen Bestandtheil der Kalksteine und *Friedr. Hoffmann* (s. d. Abhandl. *de fonte marticto Lauchstadiensi*) entdeckte sie in mehreren Mineralwässern. *Black* (s. *Essays and Observations physic. and Litterary Read before a society at Edinbourgh* 1756. Bd. 2.) bewies ihre saure Natur und *Lavoisier* (s. d. *Opuscules physiques et chimiques* Bd. 2.) zeigte, dass sie aus Kohlenstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sey.

Vorkommen und Bildung. Die Kohlensäure kommt in der Natur überaus häufig vor und zwar 1) gasförmig in der atmosphärischen Luft, fast rein in den sogenannten Dunstquellen, in vielen Höhlen, z. B. in der Hundsgrotte bei Puzzoli und als böse Wetter in vielen Schächten, 2) in Wasser aufgelöst in den meisten Mineralwässern und in vielen gegohrenen Flüssigkeiten, z. B. Wein, Bier u. s. w., und 3) an basische Oxyde, z. B. Kalk gebunden, womit sie ganze Gebirgsmassen bildet.

Die Kohlensäure wird erzeugt 1) beim Verbrennen der Kohle in Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft, 2) beim Verbrennen und Verwesen aller organischen Körper, 3) im Processe der Respiration, der Gährung und der Vegetation, 4) bei der Reduction vieler Oxyde durch Kohle und 5) beim Verpuffen salpeter- oder chlorsaurer Salze mit Kohle — also in allen Fällen, wo Kohlenstoff und Sauerstoff aufeinander wirken und sich gegenseitig durchdringen. Das einfachste Experiment, die Kohlensäure zu erzeugen und die chemische Constitution derselben kennen zu lernen, ist folgendes: man vermenge 40 Gran schwarzes Kupferoxyd (bestehend aus 32 Kupfer und 8 Sauerstoff) innigst mit 3 Gran gut ausgeglühten Kienruss, gebe das Gemenge in eine an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre von etwa 3 Linien Weite, fülle den leerbleibenden Raum der Röhre mit Quarzsand aus und füge an das offene Ende der Röhre luftdicht ein Gasleitungsrohr. Man führe dann das äussere Ende des Gasleitungsrohres unter eine mit Quecksilber oder Salzwasser gefüllte Glasglocke oder Flasche von etwa 20 Kubikzoll Capacität und erhitze den Inhalt der Röhre über Kohlenfeuer oder über dem Feuer einer Spirituslampe nach und nach bis zum schwachen Rothglühen der Röhre so lange, als noch Gas aus dem Gasleitungsrohre in den Recipienten übergeht. Nach beendigtem Processe wird man in der Röhre blos metallisches Kupfer und in dem Recipienten das Produkt der Verbindung des Kohlenstoffes (des Kienrusses) mit dem Sauerstoff des Kupferoxydes, nämlich

Kohlenſäure in Gasform finden. Erſteres wird dem Gewicht nach nur noch 32 Gran, letzteres aber 11 Gran (etwa 19 – 20 Kubikzoll) oder ſo viel betragen, daſs damit beim Schütteln mit der doppelten Volummenge Kalkwaſſers 14,25 Gran Kalk niedergeſchlagen und 25,25 Gran kohlenſaurer Kalk gebildet werden.

Darſtellung. Man gewinnt die Kohlenſäure am leichteſten durch pyrochemiſche oder hydrochemiſche Zerſetzung kohlenſaurer Salze. *Bucholz* giebt zur Darſtellung derſelben auf hydrochemiſchem Wege folgende Vorſchrift. In eine mit 2 oder 3 Oeffnungen verſehene Woulfiſche Flaſche von 2 Pfund Capacität oder in eine tubulirte Glasretorte gebe man 2 — 3 Unzen (oder mehr) gepulverte, reine (von Eiſenoxyd und Schwefelkies völlig freie) Kreide, oder lieber reinen Kalkſpath oder weiſsen carrariſchen Marmor von gleicher Beſchaffenheit, kitte in eine Mündung das eine Ende einer Sförmigen oder bei Anwendung einer Tubulatretorte das gerade Ende einer  förmig gekrümmten Glasröhre auf deren Mündung luftdicht, und verſtopfe, wenn man eine Flaſche mit 3 Mündungen anwendet, eine derſelben mit einem wohl paſſenden Korkſtöpſel. Hierauf leite man das äuſsere Ende oder die Mündung der Glasröhre unter den Trichter der mit warmem Waſſer angefüllten pneumatiſchen Wanne, oder in deren Ermangelung in ein ſchickliches anderes damit gefülltes Geſchirr, ſtürze eine ebenfalls mit warmem Waſſer angefüllte Glasflaſche ſo darüber, daſs die Mündung der Glasröhre oder des Trichters weit genug in ſolche ragt, und ſtelle mehrere mit heiſsem Waſſer gefüllte Flaſchen in Bereitſchaft. Iſt alles ſo zugerichtet, ſo gebe man durch die eine Mündung der Entbindungsflaſche oder durch den Tubulus der Retorte 1 halbe bis 1 Unze verdünnte, aus 1 Theile einer rectificirten nordhäuſer (oder engliſcher) Schwefelſäure und 8 Theilen Waſſer gemiſchten Schwefelſäure hinzu, und verſchlieſse die Mündung möglichſt ſchnell und aufs beſte. Entwickelt ſich nichts Gasförmiges mehr aus der Entbindungsflaſche und iſt die übergeſtülpte Flaſche noch nicht voll, ſo gieſse man eine neue Portion Säure wie vorhin auf den Kalk. Iſt nun die Flaſche mit Luft angefüllt und enthielt ſie 32 Unzen Waſſer, ſo iſt ſie jetzt bloſs mit der atmoſphäriſchen Luft des Entwickelungsapparats angefüllt. Man ſtülpe daher jetzt eine bereitſtehende friſche Flaſche über, und fahre mit allmähligem Zugieſsen der Schwe-

felſäure und wiederhohltem Aufſtülpen von friſchen mit warmem Waſſer gefüllten Flaſchen wie vorhin ſo lange fort, als ſich noch aus dem Kalke etwas Gasförmiges entwickeln läſst und bis man die erforderliche Anzahl Flaſchen mit Luft gefüllt hat. So oft eine Flaſche mit Luft angefüllt worden iſt, ſo verſtopfe man die Mündung noch unter dem Waſſer mit einem gut paſſenden Korkſtöpſel, und überziehe ſolchen, nachdem er ſo weit, als er über der Fläche des Flaſchenhalſes hervorragt, abgeſchnitten worden iſt, mit geſchmolzenem Siegellack. Der luftförmige Stoff, welcher jetzt anſtatt des Waſſers die Flaſche füllt, iſt die *gasförmige Kohlenſäure* (*Acidum carbonicum gaſiforme*), die auch *kohlenſaures* und *kohlenſtoffſaures Gas* (*Gas carbonicum*) genannt wird. Im flüſſigen oder aufgelöſten Zuſtande wird die Kohlenſäure folgender Maaſsen dargeſtellt: Man fülle die pneumatiſche Wanne des vorhin beſchriebenen Apparats, und ſo viel Flaſchen, als man mit flüſſiger Kohlenſäure zu füllen wünſcht, mit reinem kalten Waſſer von einer Temperatur von 5, höchſtens 10° R. an, ſtürze eine der gefüllten Flaſchen über die Mündung der Entbindungsflaſche unter Waſſer und entwickle auf die vorhin angegebene Weiſe kohlenſaures Gas, laſſe aber nur ſo viel davon in die Flaſche treten, bis es die Flaſche auf $\frac{2}{3}$ anfüllt, verſtopfe dieſe unter Waſſer wohl und ſchüttele das Waſſer mit der Luft $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute ſtark, öffne hierauf die Flaſche und laſſe an die Stelle des eingeſogenen Gaſes atmoſphäriſche Luft treten, ſchüttele hierauf die Flaſche abermals und wiederhole das Oeffnen und Schütteln der Flaſche ſo lange, bis beim Oeffnen keine Luft mehr in die Flaſche einſtrömt. Dieſs iſt ein Beweis, daſs das Waſſer mit kohlenſaurer Luft geſättigt iſt. Auf gleiche Weiſe läſst ſich nun das Waſſer in mehreren Flaſchen kohlenſauer machen. Das mit Kohlenſäure geſchwängerte Waſſer iſt die *tropfbarflüſſige Kohlenſäure* (*Acidum carbonicum liquidum*), gewöhnlich *kohlenſaures*, auch *kohlenſtoffſaures Waſſer* (*Aqua carbonica* ſ. *carbonata*) genannt, die ſonſt auch *mit fixer Luft geſchwängertes* oder *luftſaures Waſſer* (*Aqua aëris fixi* ſ. *aërata*) hieſs. Es muſs zur gröſsern Haltbarkeit in feſt verkorkten und verpichten Flaſchen in einem kühlen Keller oder Gewölbe aufbewahrt werden.

Auf pyrochemiſchem Wege läſst ſich die Kohlenſäure leicht, rein und in groſser Menge darſtellen, wenn

man eine kleine Glasretorte mit neutralem (oder sogenanntem saurem) kohlensauren Kali oder Natron anfüllt, den durch ein Gasleitungsrohr verlängerten Hals derselben unter den Trichter der mit warmem Wasser gefüllten pneumatischen Wanne leitet und nun den Inhalt der Retorte über schwachem Kohlenfeuer oder über dem Feuer einer Spirituslampe nach und nach gelinde und nachher stärker so lange erhitzt, als noch Kohlensäuregas entwickelt wird. Dasselbe wird, wie vorher gelehrt worden, in mit Wasser gefüllten Glasflaschen aufgefangen. 100 Gran trocknes kohlensaures Natron liefern 26,5 Gran (etwa 45 Kubikzoll) Kohlensäuregas und als Rückstand bleiben 63,5 Gran basisch kohlensaures Natron, welches entweder als solches oder wieder zur Bereitung des neutralen Carbonats (Bicarbonats) benutzt werden kann.

Noch reiner und wohlfeiler erhält man die Kohlensäure durch die Gährung des Zuckers oder anderer gährungsfähigen Substanzen. Man löse 2—3 Pfund gewöhnlichen Zucker in 12—18 Pfund lauwarmen Wasser (von etwa + 30° bis + 36° Cels. Temperatur) auf, setze der Auflösung, wenn sie noch warm ist, $\frac{1}{4}$ Pfund Bierhefe zu und lasse das Ganze in einer mit einem Gasleitungsrohre versehenen grossen Glasflasche, welche von der Flüssigkeit nur bis zu $\frac{2}{3}$ ihres Raumes angefüllt ist, an einem warmen Orte stehen. Nach kurzer Zeit beginnt die Gährung und mit ihr die Entwickelung des Kohlensäuregases, welches, nach Entfernung der atmosphärischen Luft des Gährungsgefässes, mit Hülfe der pneumatischen Wanne in mit Wasser gefüllten Glasflaschen aufgesammelt wird. 1 Pfund Zucker liefert im Processe der Gährung nahe 15 Loth Kohlensäure; die rückständige gegohrne Flüssigkeit kann entweder als Wein, nachdem sie durch Zusatz von etwas Zitronensaft und Zitronenölzucker wohlschmeckend gemacht worden (s. *Döbereiner's* Gährungschemie, Jena 182;) oder bei der Destillation des Branntweins mit diesem auf die Blase gebracht und so auf Weingeist benutzt werden.

In der Mineralwasserfabrik des Herrn *Fierlinger* wird nach *Gehlen* (s. *Buchner's* Repertorium für d. Pharmacie Bd. 1. S. 280) alle Kohlensäure durch die Gährung gewonnen. Die Entwickelungs-Geräthschaft bestehet aus einem hölzernen Fasse von ungefähr 1½ Ei-

mern, aus dessen oberem Boden ein luftdicht eingesetztes blechernes Gasleitungsrohr unter die Brücke einer pneumatischen Wanne geht. Ausserdem befindet sich in diesem oberen Boden noch eine Oeffnung, durch welche der mit Hefen vermischte Gährungsstoff — am besten concentrirter Malzextrakt — hineingegossen wird. Das Gas wird, nachdem die Luft des nicht mit Flüssigkeit gefüllten Raumes verdrängt ist, in grossen auf die Brücke der Wanne gesetzten Flaschen von 11 — 12 Maass aufgefangen und aus diesen in kleinere Wasserflaschen vertheilt, wodurch es gewaschen und ganz rein wird.

Um *kohlensaures Wasser* darzustellen, werden die mit Kohlensäuregas gefüllten kleinen Flaschen mit Korkpfropfen *leicht* (d. h. nicht luftdicht) vermacht, mit dem Halse in kleine hölzerne Wannen neben einander gestellt und befestigt, damit sie sich anfangs nicht heben und umfallen. Dann wird in die Wanne eine hinreichende Menge reines Wasser gegossen und so das Ganze an einem *kalten* Orte Tag und Nacht ruhig stehen gelassen. Das Wasser, anfangs durch seinen höhern Stand ausserhalb der Flaschen auf die in denselben enthaltene Kohlensäure drückend, zieht sich zwischen dem leicht schliessenden Kork in die Flaschen, saugt die Kohlensäure ein, füllt die Flaschen, je nachdem das Gas mehr oder weniger rein war, fast ganz oder zum grössern Theil und schwängert sich so mit seinem gleichen Volumen Gas. Am folgenden Tage werden die nicht ganz vollen Flaschen aus andern aufgefüllt, luftdicht verkorkt und im Keller aufbewahrt. Die Schwängerung des Wassers mit Kohlensäure erfolgt am schnellsten bei einer Temperatur von + 1 bis + 5° Cels. und bei dem höchsten Barometerstand.

Will man Wasser mit dem 2 oder 3fachen seines Volumens Kohlensäure schwängern, so sind dazu eigene Compressionsapparate erforderlich, welche man beschrieben und abgebildet findet in: *Froriep's* Laboratorium, Weimar 1826 und 1829 Heft 5. 10 und 15. Dieses Werk will ich hiermit jedem pharmaceutischen Chemiker angelegentlichst empfehlen.

Erklärung. Die Kohlensäure ist im einfachsten Zustande gasförmig, hat ein Bestreben, diese Form zu behaupten, und gestattet darum allen andern Säuern, welche diese Tendenz nicht haben, ihre Function als Säure in den salzigen Verbindungen zu übernehmen. Kommt daher ein kohlensaures Salz, z. B. kohlensaurer Kalk mit Schwefelsäure, Salpeter-

säure oder Salzsäure in Berührung, so folgt die gebundene Kohlensäure dieser ihrer Neigung, überlässt das Oxyd, womit sie verbunden war, der andern Säure und sie entweicht gasförmig. Die Neigung der gebundenen Kohlensäure, die Gasform anzunehmen und sich in Freiheit zu setzen, wächst, wenn Wärme auf sie einwirkt, und die meisten kohlensauren Salze zerfallen daher in ihre Bestandtheile, wenn sie einer hohen Temperatur ausgesetzt werden. Die neutralen kohlensauren Alkalien entlassen nur die Hälfte ihrer Kohlensäure gasförmig, die andere Hälfte derselben bleibt mit den Alkalien feuerfest verbunden zurück.

Im Processe der Gährung wird der in Wasser aufgelöste Zucker ($= C^3 H^6 O^6$) durch eine eigenthümliche (dynamische) Thätigkeit des Ferments (der Hefen) bestimmt, in Alkohol ($= C^2 H^6 O^2$) und Kohlensäure ($= C O^4$) zu zerfallen. Ersterer bleibt in dem vorhandenen Wasser aufgelöst, damit eine weinige Flüssigkeit bildend, und letztere entweicht gasförmig. 90 Gewichtstheile Zucker geben 46 Gew. Th. Alkohol und 44 Gew. Th. Kohlensäure, daher die grosse Menge der letztern beim Gähren des Mostes, der Bierwürze, der Branntweinmaischen u. s. w.

Eigenschaften. Das Kohlensäuregas ist farblos, besitzt einen eignen stechenden, säuerlichen Geschmack und Geruch und röthet vorübergehend Lackmuss. Sein spec. Gewicht ist 1,5277, die atmosphärische Luft = 100 angenommen; 100 Kubikzoll wiegen bei 0° Cels. und 28″ Barometerstand nahe 58 Gran. Es ist weder zündend, noch brennbar, löscht brennende Körper aus, ist nicht respirabel, sondern tödtet, kann aber, wenn es mit der 20fachen Volummenge atmosphärischer Luft vermischt ist, ohne Nachtheil eingeathmet werden. Durch einen Druck von 40 Atmosphären lässt es sich zu einer wasserklaren tropfbaren Flüssigkeit verdichten, welche aber bei geringer Temperatur-Erhöhung explodirend wieder die Gasform annimmt.

Das Kohlensäuregas wird bei niederer Temperatur und unter dem gewöhnlichen Druck von einem gleichen Volumen Wassers absorbirt. Das dadurch hervorgehende kohlensaure Wasser ist farblos, riecht etwas stechend, schmeckt angenehm scharfsäuerlich und schäumt, wenn es bei hoher Lufttemperatur ausgegossen oder mit Salzen, Zucker u. s. w. in Berührung kommt. An der Luft und noch schneller im leeren Raume, so wie auch beim Erhitzen oder Gefrieren entlässt es die Kohlensäure gasförmig.

Das Kohlensäuregas und das kohlensaure Wasser bilden mit Kalkwasser einen weissen pulverigen Niederschlag — basischen kohlensauren Kalk — welcher von

einem Ueberschuſs an Kohlensäure zu neutralem kohlensauren Kalk aufgelöst, vom Kalkwasser oder Ammoniak aber, oder beim Erhitzen der Auflösung bis zum Sieden, wieder gefällt wird. Die Kohlensäure ist zusammengesetzt aus 1 Atom (12 Gew. Th.) Kohlenstoff und 4 Atomen (32 Gew. Th.) Sauerstoff, wird also durch die Zahl 44 und die Formel CO^4 (oder $\ddot{\ddot{C}}$) dargestellt.

Läſst man das Kohlensäuregas über in einer Röhre glühende Kohlen streichen, so wird ein Theil Kohle aufgelöst, das Kohlensäuregas um das Doppelte seines Volumens ausgedehnt und in ein Gas verwandelt, welches nicht mehr sauer, sondern brennbar ist, beim Verbrennen die Hälfte seines Volumens Sauerstoffgas aufnimmt und damit ein ihm gleiches Volumen Kohlensäuregas bildet.

Dieses Gas bestehet ans 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atomen Sauerstoff ist also CO^2 (oder $\ddot{C}$) und führt den Namen *Kohlenoxydgas.* Dasselbe wird auch gebildet, wenn Kreide oder ein anderes kohlensaures Salz mit Kohle, Eisen oder Zink vermengt und das Gemenge geglüht wird, oder wenn schwer reducirbare Metalloxyde mit Kohle im Glühfeuer behandelt werden. Das Kohlenoxydgas kommt nicht in der Natur vor. Doch hat *Döbereiner* (s. dessen pneumatische Chemie Heft 1 und 4) gezeigt, daſs es verdichtet und chemisch verbunden mit Wasser in der Ameisensäure, und vereinigt mit Kohlensäure in der Oxalsäure vorhanden sey, und daſs beide Säuren das reinste Kohlenoxydgas ausgeben, wenn man ihnen durch concentrirte Schwefelsäure das zu ihrem Bestehen erforderliche Hydratwasser entziehet; das aus der Oxalsäure entwickelte Kohlenoxydgas ist mit (einem ihm gleichen Volumen) Kohlensäuregas vermengt, welches durch Waschen mit Kalkwasser oder Ammoniakwasser entfernt werden kann. *Döbereiner* bewies auch, daſs das Kohlenoxydgas aus gleichen Volumtheilen Kohlengas und Kohlensäuregas zusammengesetzt sey, und daſs ersteres von letzterem durch oxydirtes Schwefelplatin getrennt werden könne.

Prüfung. Das Kohlensäuregas wird, wenn es rein ist, vom Ammoniak- oder Kaliauflösung vollständig absorbirt. Das kohlensaure Wasser muſs schäumen, wenn es erhitzt oder auf gröblich zerstoſsenen Zucker gegossen wird, und Kalk- oder Barytwasser reichlich niederschlagen. Ist das koh-

lenſaure Waſſer gehörig mit Gas geſchwängert, ſo giebt 1 Kubikzoll (= 288 Gran) deſſelben mit der gehörigen Menge Barytwaſſer vermiſcht, $2\frac{1}{2}$ Gran kohlenſauren Baryt.

Anwendung. Die Kohlenſäure dient zur Darſtellung mehrerer (kohlenſaurer) Salze, welche techniſch, pharmaceutiſch und mediciniſch benutzt werden. Das mit ihr geſchwängerte Waſſer wird als erfriſchendes Getränk und zum Baden angewendet. Ihre Gegenwart in gegohrenen Flüſſigkeiten, z. B. Wein, Bier u. ſ. w., macht dieſe friſch, pikant und angenehm ſchmeckend; Champagner, der angenehmſte Trank, iſt nichts anderes, als ein ſchwacher ſüſser (noch zuckerhaltiger) Wein reich mit Kohlenſäure beladen. Man ſtellt ihn künſtlich dar, indem man irgend einen leichten Wein von angenehmem Geſchmack, z. B. Moſelwein, mit etwas Zucker ſüſst und hierauf mit Kohlenſäure ſchwängert. *Döbereiner* empfahl vor vielen Jahren den Gebrauch kohlenſaurer Gährbäder, welche man bereits mit Nutzen angewendet hat. Ihre Darſtellung iſt einfach: man vermiſcht Bierwürze, welche mit der 4 bis 8fachen Volummenge lauwarmen Waſſers verdünnt worden, mit etwas Bierheſen und läſst das Ganze in einem bedeckten Bottige ſo lange ſtehen, bis durch die bald erfolgende Gährung Kohlenſäure gasförmig entwickelt wird, worauf die Flüſſigkeit als kohlenſaures Bad benutzt werden kann. Setzt man die gährende Flüſſigkeit mit metalliſchem Eiſen (ſpiralförmig gewundenem Eiſendrath) in Berührung, ſo löſet ſich eine groſse Menge deſſelben zu kohlenſaurem Eiſenoxydul auf und man gewinnt dadurch ein ſehr ſtarkes kohlenſaures Eiſenbad.

IV. Sauerſtoff und Chlor, Brom, Jod.

Chlorſäure. Bromſäure. Jodſäure.

Dieſe 3 Säuren, von denen keine officinell iſt, ſind in ihrer chemiſchen Conſtitution der Salpeterſäure analog, beſtehen nämlich, wie dieſe, aus 1 Atom Radical, d. h. Chlor, Brom oder Jod und 5 Atomen Sauerſtoff, und können ebenfalls nicht rein und iſolirt, ſondern nur mit Waſſer verbunden dargeſtellt werden. Es iſt noch nicht gelungen, ſie auf directem Wege aus ihren Beſtandtheilen entſtehen zu laſſen; man erhält ſie nur auf dem Wege der chemiſchen Wahlverwandtſchaft, indem man Chlor, Brom oder Jod mit einer concentrirten Auflöſung von Kali (oder Natron, Baryt u. ſ. w.) in Berührung ſetzt, wodurch 5 Atomen Chlor - Brom - oder Jodkalium und 1 Atom chlor- brom- oder jodſaures Kali gebildet werden, denn $6 KO + 6 Cl = 5 KCl + (KO + ClO^5)$.

Die Chlor- und Bromſäure können aus ihrer Verbindung mit Kali durch Kieſelfluorwaſſerſtoffſäure geſchieden und als flüſſige Hydrate dargeſtellt werden; nicht ſo die Jodſäure, welche eine groſse Neigung hat, ſich mit andern Säuren zu Doppelſäuren zu verbinden. Aber man erhält reine waſſerfreie Jodſäure durch Behandlung des Jods mit chloriger Säure, wobei zugleich Chlorjod gebildet wird, welches durch gelinde Hitze in Dampf verwandelt und ſo von der Jodſäure getrennt werden kann.

Wird das chlorſaure Kali im geſchmolzenen und wieder erſtarrten Zuſtande mit concentrirter Schwefelſäure in Berührung geſetzt, und damit gelinde bis zu + 50° höchſtens + 60° Celſ. erhitzt, ſo zerfällt die Chlorſäure in chlorige Säure = ClO^3, welche als ein dunkelgelbes Gas auftritt, und in oxydirte Chlorſäure ClO^7, welche mit Kali verbunden, als oxydirtchlorſaures Kali mit ſaurem ſchwefelſauren Kali gemiſcht zurückbleibt. $2\,(KO + ClO^5) + 2\,(SO^3 + HO) = ClO^3 + (KO + 2\,SO^3) + (KO + ClO^7)$.

V. Sauerſtoff und Schwefel.

a) Schwefelige Säure. *Acidum ſulphuroſum.*

Synonyme. Flüchtiger Schwefelgeiſt. *Spiritus ſulphuris per campanam.*

Geſchichte. Die ſchwefelige Säure iſt ſeit den älteſten Zeiten bekannt, wurde aber erſt von *Stahl* und *Scheele* (ſ. deſſen Schriften) genauer unterſucht, von *Prieſtley* zuerſt 1774 rein, d. h. gasförmig dargeſtellt und von *Gay-Luſſac* (ſ. *Mémoires d'Arcueil Vol.* II.) und *Berzelius* (ſ. *Ann. de Chim. et de Phyſ. T.* V.) analyſirt.

Vorkommen und *Entſtehung.* Die ſchwefelige Säure kommt nur in den Umgegenden der Vulkane und in den Solfatoren vor, wo ſie durch Verbrennen des aus den Vulkanen dampfförmig aufſteigenden Schwefels erzeugt wird. Sie entſtehet nicht blos beim Verbrennen des Schwefels in atmoſphäriſcher Luft oder Sauerſtoffgas, ſondern auch beim Erhitzen des Schwefels mit mehreren Metalloxyden und durch partielle Desoxydation der Schwefelſäure.

Darſtellung. Man erhält die ſchwefelige Säure am leichteſten, wenn man gleiche Gewichtstheile concentrirte Schwefelſäure (Vitriolöl) und Queckſilber in einer Glasretorte mit einander bis zum Kochen erhitzt. Die ſchwefelige Säure tritt gasförmig auf und muſs, wenn man ſie in dieſer Form anwenden will, über Queckſilber aufgefangen werden. Verlangt man ſie in liquider Form, d. h. als ſchwefeligſaures Waſſer, ſo leite man das ſchwefeligſaure Gas in kaltes deſtillirtes Waſſer, ſo lange, bis dieſes damit geſättigt iſt, d. h. bis zuletzt kein Gas mehr abſorbirt wird. Will man die ſchwefelige Säure ohne Waſſer in den liquiden Zuſtand überführen, ſo füge man an den Hals der Retorte eine mit Chlorcalcium gefüllte Glasröhre und an dieſe einen kleinen Kolben, umgebe letztern mit einem Gemenge aus 2 Theilen geſtoſsenen Eiſes und 1 Theil Kochſalz und erhitze den Inhalt der Retorte ſo lange, bis derſelbe zu einer weiſsen Maſſe erſtarrt. Die durch Kälte tropfbar flüſſig gewordene ſchwefelige Säure fülle man

so schnell wie möglich in stark abgekühlte kleine Gläser, verstopfe diese luftdicht und bewahre sie an einem möglichst kalten oder kühlen Orte auf.

Erklärung. In diesem Processe tritt ein Theil der Schwefelsäure ein Drittheil seines Sauerstoffs an das Quecksilber ab und wird dadurch zu schwefeliger Säure, welche gasförmig entweicht. Das gebildete Quecksilberoxyd verbindet sich mit dem andern Theil der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Quecksilberoxyd, welches als eine weisse Salzmasse zurückbleibt ($Hy + 2SO^3 = (HyO + SO^3) + SO^2$). Wird das schwefeligsaure Gas bis *unter* — 10° Cels. abgekühlt, so verdichtet es sich zu einer tropfbaren Flüssigkeit. Das Chlorcalcium dient blos zur Entwässerung derselben.

Eigenschaften. Die schwefelige Säure ist bei gewöhnlicher Pression und Temperatur gasförmig farblos, besitzt den eignen durchdringenden und stechenden Geruch des verbrennenden Schwefels, reagirt sauer, bleicht mehrere Pflanzenfarben und thierische Körper, z. B. Wolle, Seide, und unterdrückt schnell das Verbrennen brennender Körper. Ihr spec. Gewicht ist 2,234, ist also doppelt so schwer als das Sauerstoffgas und 32mal schwerer als das Wasserstoffgas. Unter einem Druck von 3 Atmosphären und auch schon bei sehr starker Kälte, verdichtet sie sich zu einer wasserklaren Flüssigkeit von 1,43 spec. Gewichte, die bei — 10° Cels. kocht und beim raschen Verdunsten so grosse Kälte erregt, dass dadurch Quecksilber, ja sogar Weingeist bis zum Gefrieren entwärmt werden kann.

Wasser nimmt bei + 20° Cels. und unter dem gewöhnlichen Drucke das 37fache seines Volums schwefeligsaures Gas auf. Die Auflösung besitzt den Geruch des Gases und einen sauern schwefelichten Geschmack. Wird sie der Luft ausgesetzt, so absorbirt sie daraus Sauerstoffgas und verwandelt sich in Schwefelsäure. Kommt sie mit Eisen oder Zink in Berührung, so entlässt sie 1 Atom ihres Sauerstoffs an diese Metalle und wird dadurch zu *unterschwefliger Säure* (*Acidum hyposulphurosum*) (SO), welche mit dem gebildeten Metalloxyd verbunden bleibt und bei der Trennung von demselben durch stärkere Säuren in Schwefel und schwefelige Säure zerfällt. Wird die schwefelige Säure in Gasform durch in Wasser vertheilten gepulverten Braunstein geleitet, so verwandelt sie sich in 1 Atom Schwefelsäure und 1 Atom *Unterschwefelsäure* (*Acidum hyposulphuricum* (S^2O^5). Letztere kann von der erstern und dem Manganoxyd, womit beide Säuren verbunden

find, durch Barytwaffer getrennt und nachher aus ihrer Verbindung mit Baryterde, die wegen der leichten Löslichkeit aller unterfchwefelfaurer Salze in dem vorhandenen Waffer aufgelöft bleibt, durch Schwefelfäure gefchieden und dann durch Verdunften bei gelinder Wärme concentrirt werden. Sie erfcheint als eine geruchlofe, ftark faure Flüffigkeit, welche beim Erhitzen in fchwefelige Säure und Schwefelfäurehydrat zerfällt. Die fchwefelige Säure befteht aus 1 Atom Schwefel und 2 Atomen Sauerftoff; ihr Atomengewicht ift daher 32 und ihre chemifche Formel SO^2 oder $\ddot{S}$.

Anwendung. Die fchwefelige Säure wird in Gasform medicinifch zu Bädern und technifch zum Bleichen der thierifchen Wolle, des Strohs u. f. w. benutzt. Die Einrichtung des Apparats zu den fchwefeligfauern Gasbädern findet man befchrieben und abgebildet in *Dumas* Handbuch der auf Künfte und Gewerbe angewandten Chemie. Weimar 1829 S. 207 — 221). Die reine liquide fchwefelige Säure kann im Winter fehr leicht im Grofsen dargeftellt und, da fie wohlfeil ift, in allen den Fällen benutzt werden, wo man einen hohen Grad von Kälte erregen will.

b) Schwefelfäure. *Acidum fulphuricum.*

Synonyme. Vitriolfäure, Vitriolöl, Schwefelöl, Vitriolgeift (im verdünnten Zuftande), *Oleum*, *Acidum vitrioli.*

Gefchichte. Man glaubt, dafs die Schwefelfäure fchon den Arabern bekannt gewefen fey, jedoch erwähnt *B. Valentinus* (m. f. d. Buch: Offenbarung der verborgenen Handgriffe, S. g. h.) zuerft beftimmt ihrer Bereitung aus Eifenvitriol. Derfelbe fcheint auch fchon ein Verfahren, die Schwefelfäure aus Schwefel darzuftellen, gekannt zu haben; jedoch hat man darauf, weil es in alchymiftifchen Ausdrücken und Floskeln verfteckt lag, in der Folge nicht Acht gehabt; und es mufsten erft noch ein paar Jahrhunderte hingehen, ehe man anfing, die Schwefelfäure durch Verbrennen des Schwefels zu bereiten. Diefs gefchah zuerft 1720 in England, und durch verbeffernde Zufätze wurde diefe Methode der Schwefelfäurebereitung in England immer vollkommner und endlich zu der Vollkommenheit gebracht, auf der fie fich jetzt befindet. Lange vor der Entdeckung der eigentlichen Schwefelfäure kannte man jedoch fchon ein Verfahren, den Schwefel vermittelft Salpeterfäure in Schwefelfäure zu verwandeln (f. *Pratique de Chimie par S. Marte la Faveur* 1671), und durch Verbrennen deffelben unter einer Glasglocke, eine faure Flüffigkeit, nämlich fchwefelige Säure zu bilden, die man *Schwefelgeift* (*Spiritus fulphuris per campanam*) nannte. — *Dollfufs* zeigte 1785, dafs das faure flüchtige, leicht kryftallifirende Princip der aus dem Eifenvitriol gefchiednen Schwefelfäure, welches fchon *Bernhardt* 1755 entdeckt hatte, von der reinen Schwefelfäure fehr verfchieden fey, woraus fich fpäterhin der Unterfchied zwifchen der englifchen und nordhäufer Schwefelfäure ergab (m. f. d. chem.

Annalen v. *Crell* 1781. B. 1. S. 438—441.). *Vogel* und *Döbereiner* (f. *Schweigger's* Journal Bd. 4. S. 121 und Bd. 13. S. 476) entdeckten, dafs jenes Princip nichts anderes als wafferfreie Schwefelfäure fey. — *Chaptal* (m. f. *Annales de Chimie T.* II. *p.* 86, und die chemifchen Annalen 1790. B. I. S. 542) ftellte 1789 eine Reihe von Verfuchen an, aus welchen fich die Nothwendigkeit des zuerft von *Lefévre* und *Lémery* empfohlenen Zufatzes von etwas Salpeter zur Umwandlung des Schwefels in Schwefelfäure ergab. *Clement* und *Desormes* (f. *Annal. de Chim. T.* LIX.) erforfchten die wahre Function des Salpeters beim Verbrennen des Schwefels und gaben zuerft eine genügende Theorie der Schwefelfäurebildung. *Klaproth* (f. *Gehlen's* Journ. f. Chem. Bd. 5. S. 509) und *Berzelius* mittelten endlich das Verhältnifs der Beftandtheile der Schwefelfäure aus.

1786 machte *Weftrumb* (m. f. d. kleine phyficalifch-chemifche Abhandl. B. 1. S. 149—151.) ein Verfahren bekannt, fich durch Rectification eine reine Schwefelfäure auf bequemere Art, als vorhin bekannt war, zu bereiten; bemerkte jedoch dabei, dafs die Rectification nur bei kleinen Quantitäten von 1 bis 2 Pfund mit einiger Sicherheit gelänge; dabei führt er aber keinen Unterfchied im Gelingen bei Anwendung der nordhäufer oder der englifchen Schwefelfäure an. Diefes Verfahren *Weftrumb's* wurde bald allgemein, und eben fo allgemein auch die Furcht, dafs fich gröfsere Mengen Schwefelfäure nur mit gröfserer Gefahr rectificiren liefsen, angenommen, bis in den neueften Zeiten Mehrere diefe Furcht etwas übertrieben fanden, und mehrere Schriftfteller, und unter diefen vorzüglich *Polex* 1804 (m. f. d. Journ. der Pharmac. B. 12. St. 2. S. 131—137) zeigte, dafs fich Mengen von 6—12 Pfunden nordhäufer Schwefelfäure ganz bequem und ohne Gefahr deftilliren liefsen. Nur die Rectification der englifchen Schwefelfäure fand letzterer bei grofsen Mengen ohne Zerfpringung der Retorte nicht ausführbar.

Bucholz (m. f. d. Tafchenb. für Sch. und Ap. 1807. S. 167—172) fand 1807 diefes Verfahren *Polex* gegründet und rectificirte ebenfalls Mengen von mehreren Pfunden mit der gröfsten Leichtigkeit. Aber er (m. f. a. e. O. 1810. S. 109—111) machte auch die Erfahrung, dafs fich ebenfo gut mehrere Pfunde der englifchen Schwefelfäure wie der nordhäufer mit der gröfsten Leichtigkeit und Gefahrlofigkeit deftilliren laffen.

Vorkommen und Bildung. Die Schwefelfäure findet fich frei, blofs in Waffer gelöft, in einigen vulkanifchen Quellen und Kraterfeen (wohin auch der Rio-Vinogre oder Effigflufs in Amerika gehört), am häufigften aber verbunden mit Oxyden, namentlich mit Kalk, Baria, Strontia, Kali, Natron, Magnefia, Thonerde, Eifenoxyd u. f. w.

Die Schwefelfäure entfteht 1) beim Verwittern vieler Schwefelmetalle, 2) bei Behandlung des Schwefels mit Salpeterfäure, wäfferigem Chlor oder Königswaffer, und 3) bei Einwirkung oxydirender Thätigkeiten, z. B. der falpetrigen Säure auf die in Waffer gelöfte fchwefelige Säure.

Darftellung. Man bereitet die Schwefelfäure im Grofsen:

1) Durch trockne Destillation des Eisenvitriols. Dieser wird zuerst in offenen flachen Gefäsen calcinirt und dann in irdenen Retorten mit angelegten Vorlagen so lange geglüht, als noch weisse Dämpfe übergehen, welche sich in der Vorlage zu *rauchender Schwefelsäure* verdichten. Die so bereitete Säure heisst *Nordhäuser Vitriolöl.*

Auch gebrannter Alaun, Kupfervitriol, Zinkvitriol, schwefelsaures Antimonoxyd und saures schwefelsaures Natron geben beim Glühen in irdenen oder beschlagenen gläsernen Retorten rauchende Schwefelsäure.

2) Durch Verbrennen des Schwefels: Man vermengt den Schwefel mit $\frac{1}{6}$ oder $\frac{1}{8}$ Salpeter und verbrennt das Gemenge in einer grosen Bleikammer, deren Boden mit Waser bedeckt ist. Man läst dabei mitunter Waserdämpfe in die Bleikammer strömen, damit die durch das Verbrennen des Schwefels erzeugte Säure verdichtet und niedergeschlagen werde, öffnet nachher die Thür und das Ventil der Kammer, damit frische Luft einströme, verbrennt hierauf eine neue Quantität Schwefels, und wiederholt dieses alles so oft, bis das Waser möglichst stark mit Säure geschwängert ist. Die so gewonnene wäserige Schwefelsäure wird zuerst in Keseln von Blei oder Platin abgedampft und zuletzt in Retorten von Glas oder Platin vollends concentrirt, d. h. so weit eingekocht, bis das Waser und die noch vorhandene schwefelige Säure entfernt sind. Die so erhaltene concentrirte Säure heisst *englische Schwefelsäure*, oder *nicht rauchendes Vitriolöl.*

Erklärung. Beim Calciniren des Eisenvitriols, welcher aus Schwefelsäure und Eisenoxydul besteht, entweicht zuerst das Krystallwaser deselben, und dann zieht das Eisenoxydul aus der Luft Sauerstoff an und verwandelt sich in Eisenoxyd, welches in hoher Temperatur die Schwefelsäure leichter entläst. Beim nachherigen Glühen des calcinirten Vitriols in Retorten wird die Schwefelsäure von dem Eisenoxyd getrennt und sie gehet in Dampfgestalt, zum Theil waserfrei, zum Theil als Hydrat in die Vorlagen über, wo sie sich zu einer rauchenden Säure condensirt. Das in der Retorte zurückbleibende Oxyd ist unter dem Namen *Colcothar* oder *Caput mortuum vitrioli* bekannt und wird im geschlämmten Zustande unter dem Namen: *englisches Roth*, in den Handel gebracht.

Beim Verbrennen des mit Salpeter vermengten Schwefels in atmosphärischer Luft, bildet sich schwefelige Säure, die Säure des Salpeters wird zersetzt und liefert Salpetergas, welches sich bei seinem Auftreten mit dem Sauerstoff der Luft zu dampfförmiger salpetriger Säure verbindet.

Diese 2 Säuren, die schwefelige und salpetrige Säure, wirken im trockenen Zustande nicht aufeinander; kommen sie aber mit einer kleinen Menge Wasser in Berührung, so verbinden sie sich und stellen eine feste, weiſse, krystallinische Masse dar, welche bei Einwirkung einer gröſsern Menge Wassers augenblicklich in Schwefelsäure (Hydrat) und Salpetergas zerfällt. Bei der groſsen Menge Wassers, womit der Boden der Bleikammer bedeckt ist, wird diese Verbindung in einem Augenblicke gebildet und im andern wieder zersetzt; das Salpetergas verwandelt sich in der atmosphärischen Luft der Bleikammer wieder in salpetrige Säure, und der Proceſs erneuert und wiederholt sich so lange, bis alle schwefelige Säure in Schwefelsäure verwandelt ist. Das Salpetergas hat also bei der Fabrikation der Schwefelsäure die wichtige Function, den Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft an die schwefelige Säure überzutragen und diese in der kürzesten Zeit vollkommen zu oxydiren. Wird der Schwefel für sich, d. h. ohne Zusatz von Salpeter, verbrannt, wie dieses in mehreren Fabriken geschieht, so muſs man Salpetergas, entwickelt aus einem kochenden Gemische von Salpetersäure und Zucker (um Oxalsäure zu gewinnen), in die Bleikammer leiten. Die durch Concentration des schwefelsauren Wassers gewonnene Schwefelsäure enthält noch 18,5 bis 19 Procent Wasser, welches mit derselben als Hydratwasser verbunden ist und durch Erhitzen nicht getrennt werden kann. *C. G. Gmelin* (s. *Poggendorf's* Annalen Bd. 2. S. 421.) behauptet aber, daſs bei vorsichtigem anhaltenden Erhitzen des Schwefelsäurehydrats bis ungefähr + 131° Cels. anfangs verdünnte wässerige Säure destillire und nachher *wasserleere* Säure entwickelt werde.

Reinigung. Die Schwefelsäure ist, so wie sie von den Fabriken geliefert wird, oder im Handel vorkommt, nie chemisch rein. Die aus Vitriol bereitete enthält Gyps, schwefelsaures Eisen und nicht selten Selensäure, und die aus Schwefel dargestellte ist meistens mit schwefelsauerm Bleioxyd, etwas schwefelsauerm Kali und zuweilen mit Salpetersäure, Salzsäure und nach *Pfaff* und *Martius* mit Titan- und Arsenikoxyd verunreinigt. Von diesen Stoffen muſs die zum chemischen oder medicinischen Gebrauche bestimmte Schwefelsäure durch Destillation befreit werden.

Zu dieser Reinigung eignet sich am besten eine kleine gut abgekühlte gläserne Retorte, die 2 bis 3 Pfund Schwefelsäure fassen kann. Man fülle dieselbe mittelst eines gläsernen Trichters, der mit einer langen Röhre versehen ist, bis zu $\frac{3}{4}$ ihres Raumes mit der zu reinigenden Schwefelsäure an, werfe in diese einige Glassplitter, oder noch besser einen zusammengewickelten Platindrath, welcher als ein Wärmeleiter das Sieden und die Destillation der Säure begünstigt, setze dann die

Retorte, so dass ihr Hals abwärts hängt, entweder in die Sandkapelle und umgebe sie hier bis an den Hals mit Sand, oder auf einen Drathkorb und bedecke sie mit einer Blechhaube, welche an der Seite soweit ausgeschnitten ist, dass sie den Hals der Retorte nicht berührt, lege eine reine trockne Vorlage an, ohne die Fugen mit Kork oder Kitt zu verschliessen, und erwärme hierauf den Inhalt der Retorte langsam durch untergelegtes mässiges Kohlenfeuer bis zum Sieden desselben. Hat man nordhäuser Schwefelsäure in die Retorte gegeben, so wird dieselbe bei gelinder Hitze ins Kochen kommen und einen Dampf ausgeben, welcher sich in der kalt zu haltenden Vorlage zu einer weissen, krystallinischen, asbestartigen Masse verdichtet. Diese Masse ist wasserfreie Schwefelsäure. Man unterhalte das Feuer bei demselben Hitzgrade so lange, bis die Säure aufhört zu kochen, lege dann eine andere Vorlage an, und verstärke das Feuer vorsichtig, bis der Inhalt der Retorte wieder siedet und die eigentliche Destillation, d. h. das Uebergehen der Säure in Tropfen, lebhaft beginnt. Diesen höhern Hitzgrad unterhalte man durch fortgesetzte Feuerung so lange, bis fast alle Säure übergegangen ist. Das erhaltene Destillat ist reine, mit 1 Atom Wasser verbundene Schwefelsäure, (*Acidum sulphuricum purum s. rectificatum*). Hat man englische Schwefelsäure in die Retorte gegeben, so unterlasse man nicht, dieselbe mit Platindrath oder mit Fragmenten von Platin in Berührung zu setzen, erhitze sie zuerst gelinde, verstärke darauf nach und nach das Feuer bis zum lebhaften Sieden der Säure und unterhalte es bei diesem Grade, bis fast alles überdestillirt ist. Bei der Destillation der englischen Schwefelsäure gehet fast immer zuerst Wasser, was oft schwefelige Säure, Salzsäure oder Salpetersäure enthält, über und man muss daher die ersten Portionen des Destillats von den folgendem durch Wechseln der Vorlagen absondern.

Erklärung. Die mit 1 Antheil Wasser verbundene Schwefelsäure nimmt bei + 326° Cels. die Dampfform an und destillirt. Enthält nun dieselbe Substanzen, welche flüchtiger oder minder flüchtig sind, als sie selbst ist, so gehen die flüchtigern früher, als die Säure über und die minder flüchtigen oder feuerbeständigen bleiben in der Retorte zurück.

Eigenschaften. Die wasserfreie Schwefelsäure erscheint bei niederer Temperatur (unter + 18° C.) als eine weisse asbestartige Masse, die trocken, zähe

und schwer zu zerschneiden ist, an der Luft raucht und bei + 25° C. kocht, wo sie sich in ein farbloses Gas verwandelt, welches an der Luft augenblicklich Feuchtigkeit anzieht und damit einen undurchsichtigen Rauch bildet. Läfst man sie in Gasform durch eine glühende Porzellanröhre streichen, so zerfällt sie in 2 Volumtheile schwefligsaures Gas und 1 Volumtheil Sauerstoffgas, woraus hervorgehet, dafs sie aus 1 Atom Schwefel und 3 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt, also SO^3 ist, was mit ihrem Atomengewicht, welches 40 ist, übereinstimmt.

Kommt die wasserfreie Schwefelsäure mit trocknem, fein zertheilten Schwefel in Berührung, so löset sie diesen zu einer braunen, grünen oder blauen Flüssigkeit auf. Nach *Wach* (s. Jahrbuch d. Chem. und Physs. Bd. 20) bestehet die braune Auflösung aus $S + 2\,SO^3$, die blaue aus $S + 4\,SO^3$ und die grüne wahrscheinlich aus $S + 3\,SO^3$. Indigo wird von ihr nach *Döbereiner* zu einer purpurrothen Flüssigkeit aufgelöst, welche sehr bald zu einer krystallischen Masse erstarrt. Sie ziehet das Wasser mit ausserordentlicher Begierde an und bildet damit gemeine Schwefelsäure, d. h. Schwefelsäurehydrat; dabei wird so viel Wärme erregt, dafs nicht selten Lichtentwickelung und eine Explosion Statt findet, wenn das Wasser in tropfbarer Form mit ihr in Berührung kommt. Sie ist höchst ätzend und zerstört fast augenblicklich alle organische Körper; man mufs sich daher bei ihrer Behandlung höchst vorsichtig benehmen.

Die gemeine, englische, oder von der wasserleeren Säure befreite nordhäuser, Schwefelsäure ist eine Verbindung von 1 Atom reiner Säure mit 1 Atom Wasser, wird darum auch *einfaches Schwefelsäurehydrat* genannt, durch die Zahl 49 dargestellt und mit der Formel $SO^3 + HO$ (oder $\dddot{S} + Aq.$) bezeichnet. Sie ist eine klare, farblose, ölartige Flüssigkeit, von 1,848 bis 1,85 spec. Gewichte. Sie ist geruchlos, höchst ätzend sauer und zerstört oder verkohlt, wie die wasserleere Säure, fast alle organische Körper. Sie kocht bei + 326° Cels. und erstarrt bei — 34° Cels. zu regelmäfsigen, plattgedrückten 6seitigen Prismen. Beim Kochen verwandelt sie sich, ohne eine Zersetzung oder Veränderung in ihrer chemischen Constitution zu erleiden, in einen farblosen Dampf, welcher sich leicht zu einem dicken, weifsen und schweren Rauche verdichtet. Sie

hat eine ſehr groſse Neigung, ſich mit andern oxydirten Subſtanzen zu verbinden, und zieht in Folge dieſer Neigung raſch Feuchtigkeit aus der Luft an, wobei ſie an Gewicht und Umfange zunimmt, aber auch zugleich verdünnt wird: in einer mit Feuchtigkeit geſättigten Luft condenſirt ſie nach und nach das 15fache ihres Gewichts Waſſer. Beim Vermiſchen mit Waſſer, erzeugt ſie zwar nicht ſo viel Wärme wie die waſſerfreie Säure, aber ſie erhitzt ſich damit doch ſo ſtark, daſs ſie mit Exploſion umhergeſchleudert wird, wenn die Vermiſchung ſchnell geſchieht. Man muſs daher ja nicht das Waſſer zur Säure, ſondern umgekehrt dieſe zum Waſſer gieſsen, dabei letzteres durch Umrühren mit einem Glasſtabe in eine wirbelnde Bewegung verſetzen und die Säure in einem dünnen Strahle mitten in den Wirbel flieſsen laſſen. Miſcht man 9 Theile Waſſer mit 49 Theilen Schwefelſäure von 1,85 ſpec. Gewichte, ſo entſtehet eine Flüſſigkeit von 1,78 ſpec. Gewicht, die bei + 4° Celſ. ganz zu einer kryſtalliniſchen Maſſe erſtarrt. Dieſe Maſſe iſt zu betrachten als eine Verbindung von 1 Atom Schwefelſäure mit 1 Atom Hydratwaſſer und 1 Atom Kryſtallwaſſer. Eine Miſchung von 1 Theil gereinigter concentrirter Schwefelſäure mit 4 oder 5 Theilen Waſſer, bildet die officinelle *verdünnte Schwefelſäure* (*Acidum ſulphuricum dilutum*), ehemals *Vitriolgeiſt* (*Spiritus vitrioli*) genannt.

Die rauchende (nordhäuſer) Schwefelſäure iſt ein Gemiſch von waſſerleerer Säure und Säurehydrat in unbeſtimmten Verhältniſſen, beſitzt daher die Eigenſchaften beider; ſie raucht an der Luft, erſtarrt bei — 12° Celſ. zu einer kryſtalliniſchen Maſſe, und iſt ſpecifiſch ſchwerer, als das Schwefelſäurehydrat.

Erklärender Zuſatz. Die Schwefelſäure und die Salpeterſäure zerſtören die meiſten organiſchen Körper: erſtere wirkt auf dieſelben *verkohlend*, indem ſie ihnen entweder Hydratwaſſer, oder die mit dem Kohlenſtoff verbundenen Elemente des Waſſers entzieht; letztere dagegen wirkt *oxydirend*, indem ſie Sauerſtoff an ſie abgiebt und ihre brennbaren Elemente, den Kohlenſtoff und Waſſerſtoff, verbrennt. Beim Vermiſchen der Schwefelſäure mit Waſſer wird nicht das Waſſer als ſolches, ſondern das Eis deſſelben angezogen und alle Wärme, welche das Eis zu Waſſer macht und im Eiſe ſelbſt noch vorhanden iſt, in Freiheit geſetzt — daher die groſse Erhitzung.

Sowohl die waſſerfreie als die mit Waſſer verbundene Schwefelſäure wird von den meiſten Subſtanzen, welche fähig ſind, Sauerſtoff aufzunehmen, in hoher Temperatur par-

tiell desoxydirt und in schwefeliche Säure verwandelt. Läfst man organische Stoffe auf sie einwirken, so werden diese zuerst verkohlt und nachher durch den Sauerstoff der Schwefelsäure in Wasser und Kohlensäure verwandelt, welche letztere mit der schwefeligen Säure gasförmig entweicht; und enthielt die organische Materie Stickstoff, so wird auch Ammoniak gebildet, welches mit der noch unzersetzten Säure verbunden bleibt. Anders ist das Resultat, wann die Schwefelsäure in mehr oder weniger verdünntem Zustande auf organische Körper einwirkt; letztere werden denn entweder gar nicht verändert, oder sie werden organisch metamorphosirt, d. h. in andere Arten der organischen Materie, wie z. B. Amylon in Schleim und dieser in Zucker verwandelt.

Prüfung. Die reine Schwefelsäure muſs wasserhell und geruchlos seyn, das angegebene spec. Gewicht besitzen und sich beim Erhitzen in einem polirten Platinlöffelchen über dem Feuer einer Spirituslampe vollständig verflüchtigen. Enthält sie Salpetersäure, so giebt sie Salpetergas aus, wenn sie mit Kupferfeile in Berührung gesetzt wird, und enthält sie Salzsäure, so entwickelt sich Chlor, wenn sie mit ausgewaschenem und wieder getrockneten Manganhyperoxyd vermengt wird.

Ist in der Schwefelsäure Thonerde, Eisen- oder Bleioxyd vorhanden, so wird sie beim Neutralisiren mit kohlensauerm Ammoniak getrübt — und enthält sie arsenige Säure, so wird sie im neutralisirten Zustande von hydrothionsaurem Wasser gelb gefärbt.

Anwendung. Die Schwefelsäure ist die wichtigste aller Säuern, denn sie dient nicht allein zur Darstellung der meisten andern Säuern und sehr vieler Präparate, sondern auch zu andern Zwecken in den verschiedenen Künsten, Fabriken und Manufakturen. In der Medicin wird sie im verdünnten Zustande äuſserlich und innerlich angewendet.

VI. Sauerstoff und Phosphor.

Phosphorsäure. *Acidum phosphoricum.*

Synonyme. Knochensäure. *Acidum ossium, acidum phosphori perfectum.*

Geschichte. Die Phosphorsäure wurde bald nach der Entdeckung des Phosphors von *Boyle* (s. *Gmelin's* Geschichte d. Chem. Bd. 2. S. 86) und 1712 von *Homberg* (s. *Crell's* neues chemisches Archiv Bd. I. S. 70 und 91 ff.) durch Verbrennen des Phosphors dargestellt. *Gahn* fand dieselbe in den Knochen (s. Phosphor), woraus sie nach *Erhardt's* Zeugniſs (s. d. Beiträge zur Naturkunde u. s. w. Bd. 1. S. 77 ff.) zuerst von *Scheele* dargestellt worden ist. Später beschäftigten sich mit der Verbesserung der *Scheele*'schen Methode, die Phosphorsäure aus den Knochen zu educiren, *Nicolaus, Wiegleb, Dollfuſs, Richter, Trommsdorf, Berzelius, Bucholz* und mehrere andere Chemiker; und in neuerer Zeit hat man mehrere andere Methoden, die Phosphorsäure darzustellen, entdeckt.

Vorkommen. Die Phosphorſäure findet ſich nicht frei ſondern ſtets verbunden mit Baſen und zwar mit Ammoniak und Natron in den Harne, mit Kalk in den Knochen der Thiere und als Mineral, mit Magneſia in den Saamen aller Gräſer und in dem Safte vieler Pflanzen, mit Thonerde im Wawelit und in mehreren Mineralwäſſern, und mit Erzmetalloxyden in verſchiedenen Mineralien, kommt alſo ſehr häufig vor.

Bildung. Der Phosphor zieht den Sauerſtoff ſehr mächtig an und oxydirt ſich daher leicht zu Phosphorſäure, 1) beim raſchen und langſamen Verbrennen in atmoſphäriſcher Luft, 2) bei Behandlung mit Salpeterſäure und 3) bei Einwirkung des Waſſers auf ſeine mit dem Maximum von Chlor, Brom oder Jod begabten Verbindungen. Im letztern Falle oxydirt ſich der Phosphor auf Koſten des Sauerſtoffs des Waſſers, während der freiwerdende Waſſerſtoff von den Salzzeugern angezogen wird die mit demſelben Waſſerſtoffſäuern bilden, welche, da ſie flüchtig ſind, entweder ſogleich gasförmig auftreten, oder, wenn viel Waſſer vorhanden war in dieſem aufgelöſt bleiben und durch lang genug fortgeſetzte Thätigkeit der Wärme entfernt werden können. $PCl\,2\frac{1}{2} + 2\frac{1}{2}HO = PO\,2\frac{1}{2} + 2\frac{1}{2}\,HCl$.

Darſtellung. Die Phosphorſäure wird zum chemiſchen, pharmaceutiſchen und mediciniſchen Gebrauche entweder durch langſames Verbrennen oder durch Oxydation des Phosphors mittelſt Salpeterſäure, oder endlich durch pyrochemiſche Zerſetzung des phosphorſauern Ammoniaks dargeſtellt.

1) Um dieſelbe durch langſames Verbrennen zu erhalten, verfahre man auf folgende Art: Man nehme eine beliebige Menge offener Glasröhren, von etwa 4 Zoll Länge und 2 Linien Weite, deren untere Oeffnung etwas zuſammengezogen iſt, gebe in jede dieſer Röhren eine Phosphorſtange, und ſtelle die ſämmtlichen Glasröhren in einen weiten Trichter neben einander. Man ſtelle den Trichter in die Mündung einer reinen Flaſche, ſetze dieſe in ein Waſſergefäſs, bedecke den Trichter mit einer ſchicklichen Glastafel, oder ſtürze über das Ganze eine tubulirte Glasglocke, deren Mündung, um den freien Zugang der Luft zu befördern, nicht verſchloſſen ſeyn darf. Den ganzen Apparat ſtelle man nun an einen feuchten Ort im Keller, wo die Temperatur der Luft höchſtens + 12° Celſ. iſt, und laſſe ihn ſo daſelbſt ſtehen, bis entweder aller Phosphor in Säure zerfloſſen iſt, oder bis wenigſtens eine hinreichende Menge davon den Zuſtand der Säure angenommen hat. Nach dem Betrage der Menge des angewendeten Phosphors, dem mehr oder weniger

Feuchtſeyn der Luft, und der mehr oder weniger erhöhten Temperatur wird die Verwandlung deſſelben in Säure binnen 1, 2, bis 3 Wochen vollendet und er als Flüſſigkeit in das untergeſetzte Glas abgefloſſen ſeyn. Dieſe 4 bis 5 Mal ſo viel als der angewendete Phosphor betragende Flüſſigkeit ſtellt eine *Auflöſung der Unterphosphorſäure* (*Acidum hypophosphoricum*) in Waſſer dar, zu deren Umwandlung in vollkommene Phosphorſäure noch eine fernere Oxydation durch Salpeterſäure nöthig iſt. Um dieſen Zweck zu erreichen, fülle man die erhaltene ſaure Flüſſigkeit in eine davon bis auf $\frac{2}{3}$ Theile ihres Raumes gefüllt werdende Tubulatretorte, ziehe 1 Drittel von der Wäſſerigkeit der Säure ab, ſetze nun durch den Tubulus zu der Säure von jeder Unze des angewendeten und zerfloſſenen Phosphors 2 Unzen völlig reine Salpeterſäure von 1,200 bis 1,250 Eigenſchwere, und erhitze das Ganze im Sandbade ſo lange, als noch rothe Dämpfe entwickelt werden. Hierauf tröpfle man behutſam noch einige Tropfen Salpeterſäure zu der heiſsen Flüſſigkeit; erfolgt dadurch, wenigſtens bei einer ſtärkern Erhitzung, keine Entwickelung von rothen Dämpfen ſalpetriger Säure mehr, ſo iſt die Oxydation des Phosphors als vollendet anzuſehen; gegentheils muſs noch auf jede Unze angewendeten und zerfloſſenen Phosphors $\frac{1}{2}$ bis 1 Unze Salpeterſäure hinzugefügt und das Ganze auf gleiche Weiſe behandelt werden. Iſt die Verwandlung der Unterphosphorſäure in Phosphorſäure vollendet, ſo ſetze man die Erhitzung des Inhalts der Retorte ſo lange fort, als noch ſaure Tropfen von unzerlegter Salpeterſäure oder ſalpetriger Säure übergehen. Iſt dieſer Zeitpunkt eingetreten, ſo gieſse man den ſauren Inhalt der Retorte in ein gewogenes Glas aus, und wenn ſie dazu ſchon zu dickflüſſig iſt, verdünne man ſie vorher mit etwas wenigem Waſſer, nehme ein gewogenes Quantum davon, verdunſte und ſchmelze es in einem gewogenen Glaſe oder irdenen Schälchen, berechne nun nach der dadurch erhaltenen trocknen Säure den Gehalt derſelben in der ſämmtlichen flüſſigen Säure, beſtimme ihn, entweder durch Zuſatz von noch etwas Waſſer, oder durch noch fortgeſetztes Verdunſten ſo, daſs er den vierten Theil des Flüſſigen ausmacht, und hebe die Säure endlich in einem ſaubern Glaſe wohl verwahrt unter dem Namen *reine flüſſige concentrirte Phosphorſäure* (*Acidum phosphoricum purum liquidum*) auf. Man wird

auf diese Weise von einem Theile Phosphor so viel flüssige Säure von angeführter Stärke erhalten, dass sie $2\frac{1}{2}$ Theile glasige Phosphorsäure enthält. Das Verdunsten der Säure darf hierbei desshalb nicht zu weit fortgesetzt werden, weil sie sonst durch die Kieselerde der Gefässe mehr oder weniger verunreinigt werden würde.

Fehlt es an Glasröhren, welche zur Aufnahme des zu säuernden Phosphors geeignet sind, so breite man auf dem Boden einer flachen Porcellanschale gröblich zerstossenes Glas aus, so dass es denselben 1 Zoll hoch bedeckt, giesse dann so viel destillirtes Wasser hinzu, dass es nicht über dem Glase stehet, lege hierauf eine beliebige Menge Phosphorstangen, jede derselben etwa 1 Zoll weit von der andern, auf das Glas, stürze eine tubulirte Glocke über den Phosphor und stelle das Ganze in einen Keller. Der Phosphor oxydirt sich in dieser Vorrichtung schneller, als in dem eben beschriebenen Apparate. Ist er gänzlich zerflossen, so bringe man das Glas nebst der sauren Flüssigkeit auf ein Filter, wasche es so lange mit destillirtem Wasser aus, bis dieses nur noch schwach säuerlich schmeckt, und behandle nun die gesammte filtrirte Flüssigkeit, welche eine verdünnte Auflösung von Unterphosphorsäure darstellt, auf die eben angezeigte Art.

2) Um die Phosphorsäure durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure darzustellen, gebe man in eine geräumige tubulirte Glasretorte 1 Theil (etwa 1 Loth) Phosphor und 12 Theile (12 Loth) verdünnte reine Salpetersäure (bestehend aus 4 Theilen rauchender Säure und 8 Theilen Wasser), lege an den Hals der Retorte eine tubulirte oder gewöhnliche Vorlage, ohne dieselbe zu lutiren, und erhitze nun den Inhalt der Retorte über offenem schwachen Kohlenfeuer nach und nach, bis die Flüssigkeit mässig schäumt und Salpetergas entwickelt. Fängt der Process an stürmisch zu werden, so vermindere man das Feuer augenblicklich durch Wegnahme der brennenden Kohlen, und gehet er zu langsam von Statten, so erhöhe man die Temperatur, jedoch nur schwach und mit Vorsicht, damit die Reaction der in der Retorte enthaltenen Stoffe nicht tumultuarisch werde. So fahre man fort, den Process mit Vorsicht und Geduld zu leiten, so lange bis die Entwickelung von Salpetergas aufhört. Ist dann noch ungesäuerter Phosphor in der Retorte vorhanden, so giesse

man die in die Vorlage übergegangene Flüſſigkeit, welche auſser Waſſer noch viel unzerſetzte Salpeterſäure enthält, in die Retorte zurück und erwärme den Inhalt derſelben aufs neue und ſo lange, bis aller Phosphor verſchwunden iſt. Dann erhitze man die ſaure Flüſſigkeit bis zur Entfernung aller noch rückſtändigen Salpeterſäure, wo dann die Phosphorſäure als eine farblose, ſyrupartige Flüſſigkeit in der Retorte zurückbleibt..

Will man dieſelbe möglichſt entwäſſern und ſie von einer etwa noch vorhandenen kleinen Menge Salpeterſäure befreien, ſo gieſse man ſie in einen Tiegel von Platin (ja nicht von Silber oder Thon, wie Einige vorgeſchlagen haben) aus und erhitze ſie darin nach und nach ſo lange, bis ſie ruhig wie Oel flieſst. Sie wird dann beim Erkalten zu einem durchſichtigen, an der Luft feucht werdenden und ſich in Waſſer leicht löſenden Glaſe erſtarren, welches ein Hydrat der chemiſch - reinen Phosphorſäure iſt.

Völlig waſſerfreie Phosphorſäure kann nur durch raſches, d. h. flammendes Verbrennen des Phosphors unter einer, mit trockner atmoſpäriſcher Luft oder mit trockenem Sauerſtoffgas gefüllten Glasglocke dargeſtellt werden. Hat man eine Glasglocke von 1 Kubikfuſs (= dem Raume von nahe 64 Pfund Waſſer) Capacität, ſo kann man in derſelben, wenn ſie bloſs mit atmoſphäriſcher Luft gefüllt iſt, gegen 130 bis 136 Gran Phosphor auf einmal verbrennen und ſo in wenig Minuten gegen 290 bis 300 Gran waſſerfreie Phosphorſäure oder 370 bis 380 Gran Phosphorſäurehydrat darſtellen. *Döbereiner* bringt den zu verbrennenden, gut abgetrockneten Phosphor auf ein kleines Porcellanſchälchen, ſetzt dieſes auf einen breiten porcellanen Teller, zündet den Phosphor an und ſtürzt nun ſogleich die Glocke über den brennenden Phosphor auf den Teller, ohne ſie mit irgend einer Flüſſigkeit zu ſperren. Da gewahrt man denn ſehr bald eine für das Auge höchſt angenehme Erſcheinung: gleich in den erſten Augenblicken nämlich trübt ſich die in der Glocke enthaltene Luft ſchwach, die Trübung nimmt aber ſchnell zu, die ganze Glocke erſcheint bald darauf mit einem, von der Flamme des brennenden Phosphors beleuchteten Rauche erfüllt, und endlich beginnt im ganzen Glockenraume ein Schnee von waſſerfreier Phosphorſäure in ziemlich groſsen Flocken zu fallen; ſo wie das Schneien anfängt, hellt die

Luft ſich wieder auf, man ſieht durch den dicht fallenden Schnee wieder die Flamme des Phosphors, die nun jetzt erſt durch ihren Glanz das Schauſpiel recht verherrlicht, und am Ende des Proceſſes findet man den Teller hoch mit einem blendend weiſsen Schnee von waſſerfreier Phosphorſäure bedeckt, welche ſchnell Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und ſich mit ſehr ſtarker Wärmeentwickelung ziſchend in Waſſer auflöſt.

3) Will man die Phosphorſäure aus dem phosphorſauern Ammoniak darſtellen, ſo bereite man ſich zuvörderſt dieſes Salz ſelbſt. Man ſtelle auf die oben S. 34 angebene Art eine Auflöſung von ſaurem phosphorſauern Kalk aus — vorher mit Waſſer ausgekochten — gebrannten Knochen mittelſt *deſtillirter* Schwefelſäure dar, fälle aus derſelben, wenn ſie in metallenen Gefäſsen eingeengt worden iſt, mit Hydrothionwaſſer das Metalloxyd, ſo ſie während des Abdampfens in ſich aufgenommen haben kann, filtrire ſie, wenn ſie dadurch getrübt oder gefüllt worden, und verſetze ſie hierauf ſo lange mit einer Auflöſung von kohlenſauerm oder ätzenden Ammoniak, bis ſie nicht mehr ſauer, ſondern vielmehr alkaliſch (baſiſch) reagirt. Der aufgelöſte, ſaure phosphorſaure Kalk wird durch dieſe Behandlung mit Ammoniak in baſiſchen phosphorſauern Kalk und phosphorſaures Ammoniak verwandelt; erſterer fällt als eine weiſse unauflösliche pulverige Materie nieder und letzteres bleibt in dem vorhandenen Waſſer aufgelöſt. Man filtrire die Auflöſung von dem Niederſchlage ab, trenne von demſelben durch aufgegoſſenes deſtillirtes Waſſer alles ihm noch adhärirende phosphorſaure Ammoniak, dampfe nachher die geſammte Flüſſigkeit ab, trenne den während des Abdampfens ſich ausſcheidenden Gyps durch Filtriren und evaporire ſie vollends bis zur Trockene. Während des Abdampfens entläſst das aufgelöſte Salz einen Theil Ammoniak, und das trockene Salz iſt daher *ſaures phosphorſaures Ammoniak.* Um aus demſelben die Phosphorſäure darzuſtellen, erhitze man es in einem Platintiegel oder, in Ermangelung deſſelben, in einem Tiegel von Porcellan nach und nach ſo lange, bis es nicht mehr ſchäumt, ſondern in ruhigen glühenden Fluſs gekommen iſt. Man laſſe die Maſſe erkalten, befeuchte ſie dann, um das etwa noch vorhandene Ammoniak vollends zu zerſtören, mit etwas mäſsig ſtarker Salpeterſäure, erhitze ſie aufs neue, bis ſie abermals ruhig flieſst und ſchwach glühet, und gieſse

ſie in dieſem Zuſtande auf ein Blech aus. Die erſtarrte glasartige Maſſe wird entweder als Knochen-Phosphorſäurehydrat (*Acidum phosphoricum ex oſſibus*) aufbewahrt, oder zum medicinischen Gebrauche in Waſſer aufgelöſt und ſo lange mit deſtillirtem Waſſer verdünnt, bis das ſpecifiſche Gewicht der Säure gleich 1,125 bis 1,135 iſt.

Man kann die aus Knochen educirte Säure auch mit Weingeiſt reinigen. Dieſer fällt aber aus der Auflöſung des ſauern phosphorſauern Kalks nicht baſiſchen, ſondern ſäuerlichen phosphoſauern Kalk und die Menge der reinen Phosphorſäure, welche in Weingeiſt aufgelöſt bleibt und von dieſem durch Verdunſten in einer Retorte getrennt werden kann, iſt daher nur gering. Will man die möglich gröſste Menge Phosphorſäure gewinnen, ſo vermiſche man die bis zur Syrupsdicke abgedampfte Auflöſung des ſauern phosphorſauern Kalks mit der doppelten oder dreifachen Menge Weingeiſt von 85 bis 90 Procent Alkoholgehalt und ſetze dem Gemiſche noch ſo viel concentrirte Schwefelſäure zu, als zur Zerſetzung des ausgeſchiedenen ſäuerlichen phosphorſauern Kalks erforderlich iſt. Dieſe Menge der Schwefelſäure läſst ſich berechnen, wenn man weiſs, daſs 100 Theile gebrannter Knochen 95 Theile concentrirter Schwefelſäure fordern, um vollkommen zerſetzt zu werden. Man laſſe das Gemiſch unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang an einem warmen Orte ſtehen, filtrire dann die Flüſſigkeit ab, übergieſse den Rückſtand noch mit etwas Weingeiſt und preſſe denſelben aus. Die geſammte Flüſſigkeit, welche eine Auflöſung von reiner Phosphorſäure in Weingeiſt darſtellt, gebe man in eine Retorte, deſtillire den Weingeiſt ab und erhitze die rückſtändige Säure in einem Gefäſse von Platin oder Porcellan ſo lange, bis alles verdampfbare Waſſer entfernt und alle Schwefelſäure, wenn ſolche vorhanden ſeyn ſollte, verflüchtigt iſt. Die ſo gewonnene Phosphorſäure kann in allen Fällen ſtatt der aus phosphorſauerm Ammoniak dargeſtellten gebraucht werden.

Andere Methoden, die Phosphorſäure darzuſtellen, z. B. durch Zerſetzung des phosphorſauern Baryts mit Schwefelſäure, oder durch Behandlung des phosphorſauern Bleioxyds mit Schwefelwaſſerſtoffſäure, ſind nicht vortheilhafter, als die eben beſchriebenen.

Erklärung. Der Phosphor hat eine so grofse Affinität zum Sauerftoff, dafs er denfelben fchon bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft, wenn er mit diefer in unmittelbarer Berührung fteht, anzieht und damit, unter ftarker Lichtentwickelung, Unterphosphorfäure bildet. Diefe Säure abforbirt im Momente ihrer Bildung aus der Luft Waffergas und zerfliefst dann zu einer dicken klebrigen Flüffigkeit. Die Salpeterfäure, womit diefelbe nachher behandelt wird, tritt an die Unterphosphorfäure Sauerftoff ab und oxydirt fie zu Phosphorfäure. — Eben fo wirkt die Salpeterfäure auf den Phosphor felbft; fie entläfst an denfelben 3 Atome ihres Sauerftoffs, oxydirt ihn vollftändig und verwandelt fich in Salpetergas, welches bei feinem Auftreten wieder Sauerftoff aus der Luft anzieht und falpetrige Säure bildet. — Durch Erhöhung der Temperatur wird die Affinität des Phosphors zum Sauerftoff noch mehr gefteigert und er nimmt daher beim rafchen (flammenden) Verbrennen gleich die zu feiner vollkommenen Säuerung erforderliche ganze Quantität Sauerftoff auf.

Die gebrannten Rindsknochen beftehen, nach *Berzelius*, in 100 aus 82,75 phosphorf. Kalk, 4,25 Fluorcalium, 3,25 Kalk, 3 phosphorf. Magnefia, 3 Kohlenfäure und 3,75 Natron mit ein wenig Kochfalz. Durch Auskochen derfelben mit Waffer werden die löslichen Salze entfernt. Die Schwefelfäure, welche man nachher einwirken läfst, bemächtigt fich der übrigen bafifchen Oxyde, bildet damit fchwefelfauern Kalk und fchwefelfauere Magnefia und fetzt die Phosphorfäure, fo wie die Fluorfäure in Freiheit. Diefs gefchieht aber nur dann vollftändig, wenn 100 Theile gebrannter Knochen mit 95 Theilen concentrirter Schwefelfäure behandelt werden; wendet man von letzterer eine kleinere Menge an, fo wird nur ein Theil der Knochen zerfetzt und der unzerfetzte phosphorfaure Kalk von der freigewordenen Phosphorfäure zu fauerm phosphorfauern Kalk aufgelöft. Beim Neutralifiren der phosphorfauren Flüffigkeit mit Ammoniak entfteht phosphorfaurer Ammoniak und die Fluorfäure, welche fich wieder mit Kalk (des Gypfes) zu Fluorcalcium verbindet und die Magnefia, welche mit Phosphorfäure und etwas Ammoniak zu phosphorfaurer Ammoniak-Magnefia zufammentritt, werden mit dem phosphorfauern Kalk, wenn diefer in der Flüffigkeit vorhanden war, als unauflösliche Verbindungen abgefchieden. Wird das trockene phosphorfaure Ammoniak bis zum Glühen erhitzt, fo entweicht das Ammoniak faft ganz und was von demfelben noch zurückbleibt, wird durch nachherige Behandlung der Phosphorfäure mit etwas Salpeterfäure zerfetzt, denn diefe bildet mit Ammoniak ein Salz, welches in der Hitze in Stickftoffoxydul und Waffer verwandelt wird.

Eigenfchaften. Die reine wafferleere Phosphosfäure hat die oben bei ihrer Bereitung angegebenen phyfifchen Eigenfchaften. Ihr fpecififches Gewicht und ihr Verhalten in fehr hoher Temperatur ift unbekannt. Sie brennt, d. h. fie erhitzt fich fehr ftark, wenn fie auf die Zunge gebracht wird, weil fie die Feuchtigkeit derfelben plötzlich anzieht, fchmeckt fehr

ſauer, iſt aber nicht ätzend. Sie löſet ſich nicht bloſs in Waſſer, ſondern auch in Alkohol auf und wird auf pyrochemiſchem Wege von der Kohle und mehreren Metallen, (z. B. Eiſen) desoxydirt. Sie beſtehet aus 1 Atom Phosphor und $2\frac{1}{2}$ Atomen Sauerſtoff, hat alſo die Verhältniſszahl 35,7; ihre chemiſche Formel iſt

$PO2\frac{1}{2}$ oder nach *Berzelius* $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

Die waſſerhaltige Phosphorſäure, d. h. das Phosphorſaureydrat, iſt eine ſtarre, farb- und geruchloſe, ſaure, bei Rothglühhitze ſchmelzende und nach dem Abkühlen als eine farbloſe, durchſichtige, glasartige Maſſe erſcheinende Subſtanz von 2 ſpec. Gewichte, welche in der Weiſsglühhitze langſam verdampft, ohne ihr Hydratwaſſer zu entlaſſen, und an atmoſphäriſcher Luft feucht wird und zerflieſst.

Die Unterphosphorſäure iſt keine ſelbſtſtändige Säure, ſondern ein Gemiſch von 2 Atomen Phosphorſäure und 1 Atom phosphoriger Säure. Letztere, welche entſteht, wenn Phosphor mit dem Minimum von Chlor verbunden, d. h. $PCl1\frac{1}{2}$ mit Waſſer behandelt wird, iſt $PO1\frac{1}{2}$; ſie kann nur in Verbindung mit Waſſer beſtehen, mit welchem ſie eine weiſse, kryſtalliniſche Materie darſtellt, die beim Erhitzen in ſchwerentzündliches Phosphorwaſſerſtoffgas und Phosphorſäurehydrat zerfällt. Wird Phosphor mit einer concentrirten Auflöſung von Kali oder Baria in der Wärme behandelt, ſo enſtehet, auſser leichtentzündlichem Phosphorwaſſerſtoffgas, auch eine Säure, welche aus gleichen Atomen Phosphor und Sauerſtoff zuſammengeſetzt (folglich PO) iſt und *unterphosphorige Säure* genannt wird. Dieſe Säure bleibt mit Kali oder Baria verbunden und kann von letzter durch Schwefelſäure getrennt werden; ſie iſt nur als Hydrat darſtellbar, welches flüſſig erſcheint und in hoher Temperatur zerſetzt wird; die Reſultate der Zerſetzung ſind Phosphor, Phosphorwaſſerſtoffgas und Phosphorſäurehydrat.

Prüfung. Die Phosphorſäure kann Salpeterſäure, Schwefelſäure, Ammoniak, phosphorſauern Kalk und Blei-, Kupfer- oder Silberoxyd enthalten. Man entdeckt dieſe Beimiſchungen und zwar 1) die Salpeterſäure durch Erhitzen der Phosphorſäure mit etwas Kupferfeile, welche die Salpeterſäure zu Salpetergas reducirt, 2) die Schwefelſäure durch eine Auflöſung von Chlorborium, welche damit einen weiſsen Niederſchlag bildet, 3) das Ammoniak durch Zuſammenreiben der Phosphorſäure mit trockenem Aetzkali, 4) den phosphorſauern Kalk durch Vermiſchung der Säure mit abſolutem Alkohol, welcher denſelben niederſchlägt und 5) die genannten Oxyde durch Hydrothionſäure, welche jedes derſelben als Schwefelmetall niederſchlägt.

Anwendung. Die Phosphorſäure wird für ſich ſowohl, als auch in Verbindung mit Natron, als Arzneimittel

angewendet. Verbunden mit Kalk oder Magnefia oder mit beiden zugleich macht fie einen Beftandtheil verfchiedener vegetabilifcher und thierifcher Nahrungsmittel aus und dient in diefer Verbindung zur Bildung der Knochen (Offification). Bier, welches mit weichem Waffer gebraut worden, ift nach *Döbereiner's* Erfahrung reich mit faurer phosphorfaurer Magnefia beladen, was der pharmaceutifche Chemiker wiffen mufs, wenn er veranlafst wird, diefes Getränk auf feine Befchaffenheit oder Reinheit zu prüfen.

VII. Sauerftoff und Bor.

Borfäure. *Acidum Boricum.*

Synonyme. Boraxfäure, Boronfäure, *Acidum boracicum*, Sedativfalz, *Sal fedativum Homberg.*, narkotifches Vitriolfalz.

Gefchichte. Die Borfäure wurde 1702 von *Homberg* (f. d. *Effays* in den *Mém. de l'acad. des fciences de Paris* 1702) bei der Deftillation eines Gemenges von Borax und Eifenvitriol entdeckt. *Stahl, Lemmery* und *Geoffroy* bewiefen, dafs diefelbe nicht aus dem Vitriol herrühre, fondern ein wefentlicher Beftandtheil — ein Edukt — des Boraxes fey. Ihre chemifche Conftitution wurde 1808 mit Hülfe der kurz vorher entdeckten Alkalimetalle von *Gay-Luffac, Thenard* und *Hy Davy* (f. *Gehlen's* Journ. f. Chem., Phyf. und Mineralogie Bd. 7. S. 642 ff) erforfcht.

Vorkommen. Diefe Säure findet fich 1) frei in der Gegend von *Toscana* bei *Saffo*, auf dem Krater des Vulkans der Infel *Vulcano* bei Sicilien u. f. w. und 2) verbunden a) mit Natron im Borax, b) mit Magnefia im Boracit und c) mit andern Erden in verfchiedenen Mineralien.

Darftellung. Die zum chemifchen und medicinifchen Gebrauche beftimmte Borfäure wird aus dem Boraxe dargeftellt. Man löfet 15 ½ Theile diefes Salzes in einer Porcellanfchale in 40 Theilen kochenden deftillirten Waffers auf, fetzt zu der heifsen Auflöfung behutfam und unter beftändigem Umrühren mit einem Glasftabe 4 Theile reine concentrirte Schwefelfäure von 1,85 fpec. Gewicht, und läfst die Flüffigkeit erkalten. Nach kurzer Zeit kryftallifirt der gröfste Theil der durch die Schwefelfäure in Freiheit gefetzten Borfäure in weifsen glänzenden Schuppen. Man trennt diefelbe aus der überftehenden Flüffigkeit (welche fchwefelfaures Natron und eine nur noch kleine Menge Borfäure aufgelöft enthält), trocknet fie auf Löfchpapier und reinigt fie durch eine wiederholte Kryftallifation, indem man fie in ihrem 5fachen Gewicht kochenden Waffers auflöft und wieder kryftallifiren läfst. Die Kryftalle werden auf weifsem Fliefspapier getrocknet, und aufbe-

wahrt. Die Flüſſigkeit von der erſten und zweiten Kryſtalliſation giebt bei allmähligem Verdampfen noch etwas Borſäure und zuletzt ſchwefelſaures Natron.

Erklärung. Die Borſäure iſt ſchwerlöslich und in Fol e dieſer Eigenſchaft ſo ſchwach, daſs ſie wenigſtens; auf hydrochemiſchem Wege, aus allen ihren Verbindungen von Säuren, welche leichtlöslich ſind und gröſsere Salzbildungskraft beſitzen, verdrängt wird. Kommt daher Borax, welcher aus Natron und Borſäure beſteht, mit Schwefelſäure in Berührung, ſo verbindet ſich dieſe mit dem Natron zu ſchwefelſauerm Natron und die Borſäure wird frei, welche nun aus der Flüſſigkeit herauskryſtalliſirt, während das leichtlösliche ſchwefelſaure Natron aufgelöſt bleibt. $(NaO + BO^6 + 10\,Aq) + SO^3 = (NaO + SO^3) + (BO^6 + 6\,Aq.)$

Eigenſchaften. Die Borſäure kryſtalliſirt in weiſsen, glänzenden Schuppen (6ſeitigen Blättchen), fühlt ſich fettig an, iſt geruchlos und hat einen ſchwachen, kaum ſäuerlichen Geſchmack. Sie löſet ſich bei + 20° Cels. in 20 Theilen und bei + 100° Cels. ſchon in 3 Theilen Waſſer auf. Die Auflöſung röthet ſchwach Lackmus. Sie löſet ſich auch ſehr leicht in Alkohol auf; dieſe Auflöſung reagirt alkaliſch, d. h. ſie bräunt Kurkumapapier und brennt angezündet mit ſchöngrüner Flamme. Dieſe Farbe rührt von frei gewordenem und wieder verbrennenden Bor her. Die reine Borſäure beſteht aus 1 Proport. Bor und 6 Proportionalen Sauerſtoff, hat daher die Zahl 68 und die Formel BO^6 oder $\dddot{B}$. Die kryſtalliſirte Säure enthält 6 Antheile Waſſer, wovon die eine Hälfte Kryſtalliſationswaſſer, die andere aber Hydratwaſſer iſt. Bei gelinder Hitze verliert ſie das erſtere und verwittert und bei höherer Temperatur entläſst ſich auch das letztere und ſchmilzt endlich zu einem farbloſen Glaſe, welches Waſſer aus der Luft aufnimmt und dabei von ſelbſt zerfällt. Die entwäſſerte Borſäure iſt ganz feuerbeſtändig und daher vermögend, in der Glühhitze die meiſten flüchtigern Säuren aus ihren Verbindungen zu verdrängen. Wird die kryſtalliſirte Borſäure oder die Auflöſung derſelben in Waſſer oder Alkohol bis zum Sieden erhitzt, ſo verflüchtigt ſich ein groſser Theil der Säure mit dieſen Flüſſigkeiten — eine Eigenſchaft, worauf die ältere Darſtellung derſelben durch Deſtillation beruht.

Prüfung. Wenn die Borſäure rein iſt, ſo löſet ſie ſich vollſtändig in kochendem Alkohol auf: bleibt ein Rückſtand, ſo iſt dieſer meiſtens ſchwefelſaures Natron, welches ihr zuweilen von der Bereitung her noch anhängt. Oft enthält ſie

Schwefelsäure, mit welcher sie sich, wie es scheint, chemisch verbinden kann. In diesem Falle besitzt sie einen scharfsauren Geschmack und giebt beim Erhitzen in einer kleinen Glasretorte bis zum anfangenden Glühen schwefelsäurehaltiges Wasser, d. h. eine Flüssigkeit aus, welche die Auflösung von Chlorbarium weiss niederschlägt, was die reine Borsäure nicht thut.

Anwendung. Die krystallisirte Borsäure wird nur selten als Arzneimittel angewendet. Die in der Nachbarschaft der Vulkane vorkommende Borsäure wird zur Darstellung des Boraxes und anderer borsaurer Salze gebraucht. Mehre der letztern, z. B. die borsäure Baria und das borsaure Bleioxyd geben, nach *Döbereiner's* neuesten Versuchen, beim Schmelzen luftbeständige Gläser, die statt des Kieselglases zu optischen Gegenständen benutzt werden können.

VIII. Sauerstoff und Silicium.

Kieselsäure. *Acidum silicicum.*

Synonyme. Kieselerde. *Silicia.*

Geschichte. *Glauber* erkannte zuerst die Kieselsäure als eine eigenthümliche Substanz. *Bergmann* (s. *Opuscul. phys. chem.* II. p. 26) erforschte die Eigenschaften derselben genauer und *Winterl* (s. *Schuster's* System der dualistischen Chemie) wies zuerst nach, dass sie von acider Natur sey.

Vorkommen. Die Kieselsäure macht den häufigsten Bestandtheil unseres Erdkörpers aus. Sie kommt theils rein als Bergkrystall, Quarz, Feuerstein, Opal u. s. w., theils verbunden mit andern Oxyden in verschiedenen, zum Theil ganze Gebirgsmassen bildenden Mineralkörpern vor. Auch im Wasser der heissen Quellen und in Wasser, welches durch Sandstein gesickert, ist Kieselsäure aufgelöst enthalten, woraus dieselbe durch Kalkwasser als kieselsaurer Kalk gefällt werden kann.

Darstellung. Man erhält die Kieselsäure chemisch rein, wenn man eine Auflösung von Wasserglas (kieselsaurem Kali oder Natron) mit Salzsäure bis zum Ueberschusse vermischt, die saure Masse bis zur Trockne abdampft und den trocknen Rückstand mit Wasser, welches mit etwas Salzsäure stark angesäuert ist, übergiesst. Die reine Kieselsäure bleibt ungelöst zurück: sie wird auf ein Filter gebracht, gewaschen, getrocknet und geglüht.

Eigenschaften. Die so dargestellte Kieselerde erscheint als ein weisses, geruch- und geschmackloses, im Anfühlen rauhes, zwischen den Zähnen knisterndes, in Wasser, in den Säuren und den meisten Flüssigkeiten unauflösliches Pulver von 2,66 spec. Gew. In der

Natur kommt ſie in waſſerhellen, 6ſeitigen Säulen und Pyramiden u. ſ. w. kryſtalliſirt vor. Sie iſt im ſtärkſten Ofenfeuer unſchmelzbar, ſchmilzt aber in der durch Sauerſtoffgas belebten Flamme des Alkohols zu einem hellen farbloſen Glaſe. Die auf obige Art dargeſtellte Kieſelſäure löſet ſich, beſonders wenn ſie nicht geglüht worden, in Aetzkali- und Aetznatronlauge, ſo wie auch in einer kochenden Auflöſung von baſiſch kohlenſaurem Natron auf und wird aus jeder dieſer Auflöſungen durch ſtärkere Säuren gallertartig als Kieſelſäurehydrat, und durch Kalkwaſſer zu kieſelſaurem Kalk niedergeſchlagen. Die Kieſelſäure beſteht aus 7,4 Silicium und 8 Sauerſtoff und ſie kann daher durch die Zahl 15,4 und die Formel SiO oder $\dot{Si}$ dargeſtellt werden, aber ſie verbindet ſich mit den baſiſchen Oxyden in verſchiedenen Verhältniſſen und man kennt daher ihr Miſchungsgewicht noch nicht genau; in mehreren ihrer Verbindungen, welche man *Silicate* nennt, verhält ſich der Sauerſtoff der Säure zum Sauerſtoff der Baſe wie 1 : 1 oder wie 1:2, 1:3, 1 : 6 u. ſ. w.

Anwendung. Die Kieſelſäure iſt nicht officinell, aber ſie iſt für den pharmaceutiſchen Chemiker in ſo fern wichtig, als ſie den Hauptbeſtandtheil des Glaſes, des Porzellans, des Steinguts, der gewöhnlichen Töpfergeſchirer, der Schmelztiegel u. ſ. w. ausmacht.

Zweite Abtheilung.

Von den Oxyden der metalliſchen Stoffe.

I. Sauerſtoff und Kalium.

a) Kali. *Kali.*

Kali iſt das baſiſche Oxyd des Kaliums, beſtehend aus gleichen Antheilen Kalium und Sauerſtoff. Es wird erhalten, wenn man Kalium in trockenem Sauerſtoffgas verbrennen läſst. Seine Verbindungszahl iſt 47,2 und ſeine Formel KO oder $\dot{K}$. Es wird nicht für ſich wohl aber in Verbindung mit Waſſer und verſchiedenen Säuren — chemiſch, pharmaceutiſch und mediciniſch - angewendet. Das mit Waſſer verbundene Kali heiſst Kalihydrat.

b) Kalihydrat. *Kali hydratum* oder *Hydras Kalicus.*

Synonyme. Aetzalkali, Aetzkali, ätzendes Pflanzenlaugenſalz, (*Kali cauſticum ſiccum, Alkali vegetabile cauſticum,*

Potaſſa pura). Im geſchmolzenen Zuſtande: Aetzſtein (*Lapis cauſticus, Cauterium potentiale*). Im flüſſigen oder gelöſten Zuſtande: Aetzkaliflüſſigkeit (*Liquor Kali cauſtici*), Aetzlauge (*Lixivium cauſticum*), Aetzkalilauge, Seifenſiederlauge (*Lixivium ſaponariorum*).

Geſchichte. Die Darſtellung eines reinen Kali im flüſſigen Zuſtande, oder eine Aetzlauge, war ſchon den Griechen und Römern bekannt, ohne Zweifel aber auch nur in einem unvollkommnen Zuſtande, wie aus mehreren Stellen des griechiſchen Schriftſtellers *Strabo* und des römiſchen Schriftſtellers *Plinius* hervorzugehen ſcheint. Der letztere führt in ſeiner *Hiſtoria naturalis* XVIII. c. 51. auch noch an, daſs die Deutſchen und Gallier Seife aus Talg und Aſche bereitet haben; folglich auch die hierbei nöthige alkaliſche Lauge zu bereiten gewuſst haben müſſen. — Beſtimmter und etwas genauer kannten ſpäterhin *Paulus Aegineta* und *Geber*, der Araber, welcher letztere im 8ten Jahrhundert lebte, das Verfahren, eine Aetzlauge zu bereiten, und erſterer belegte ſie mit dem Namen *Lixivium protoſtaetum*. (m. ſ. hierüber *Hebenſtreidt's* Anm. zu *Bergmann, de primordiis chemiae* in den Opuscul. IV p. 79 und d. *Liber inveſtigationis* und d. *de inventione veritatis*. C. VI p. 172). — Lange Zeit bedienten ſich die Chemiker, um die Aetzlauge zu bereiten, des Verfahrens, nach welchem gleiche Theile gebrannter Kalk und Potaſchenkali mit einander geſchmolzen, die geſchmolzene Maſſe hierauf mit Waſſer ausgelaugt und die filtrirte Lauge eingedickt wurde; oder des Verfahrens, deſſen ſich die Seifenſieder zur Bereitung ihrer Lauge bedienen, durch Anfertigung eines, Aeſcher genannten, Gemenges aus guter Holzaſche und Kalk, Auslaugen deſſelben und Eindicken der erhaltnen klaren Lauge (m. ſ. hierüber die *Pharmac. edinb. edit.* III. 1735. p. 164; ferner das *Dispenſ. boruſſo-brandenb.* 1781. *Sect.* II. p. 49 und das *Diſpenſ. brunsv.* 1777. p. 201). — Erſt nachdem durch *Black* zu Edinburgh in Schottland 1756 (m. ſ. *Eſſays and obſervations Phyſical and Litterary, Read before a Society at Edinbourgh. B.* II.) und durch *Meyer* in Osnabrück (m. ſ. deſſen chem. Verſuche zur nähern Kenntniſs des ungelöſchten Kalks, Hannover) vermittelſt genauer Verſuche ausgemittelt worden war, auf was für eine Art der gebrannte Kalk dem damit in Berührung geſetzten Potaſchenkali die Aetzbarkeit verſchaffe, und wie lange vom Kalke dem Kali zur Erlangung völliger Aetzbarkeit zugeſetzt werden müſſe; ſo wurde von den mehreſten Dispenſatorien und chemiſchen Handbüchern, nur mit geringen weſentlichen Abweichungen, beinahe ein und daſſelbe Verfahren, Aetzkalilauge zu machen, vorgeſchrieben: zu welchem Ende entweder der kalten oder warmen Auflöſung des Potaſchenkali in genugſamem Waſſer die nöthige Menge friſchen Kalks oder umgekehrt der gehörigen Portion mit Waſſer vorher gelöſchten breyförmigen Kalks das gepulverte oder in Waſſer aufgelöſte Kali zugeſetzt, und das Gemenge entweder nach 24ſtündigem Stehen kalt, oder nach einem, eine halbe bis ganze Stunde daurenden Sieden warm zur Abſonderung der Lauge auf einen leinenen Spitzbeutel gegeben werden ſollte. Lange bemühte man ſich vergebens, das richtige Verhältniſs auszumitteln, in welchem der Kalk dem Potaſchenkali zur Verwandlung in Aetzkali zu-

gesetzt werden müsste, bis man endlich einsah, dass dieses so verschieden seyn müsse, als das Potaschenkali und der Kalk in ihrer Güte verschieden seyn können, und schrieb in der Folge vor, der Alkaliauflösung so viel Kalk zuzusetzen, bis die Lauge gehörig ätzend nach der davon gegebenen Probe sey. — *Dossie* (m. s. d. *Elaboratory laid open. London*, 8., und Uebers. davon, mit dem Titel: das geöffnete Laboratorium v. *H. Koenigshoefer*, 1760, mit Zusätzen von *J. Ch. Wiegleb*, 1783) gab 1758 eine bestimmtere Vorschrift, die Aetzlauge zu bereiten, und schrieb dazu vor, 10 Theile Potasche mit kaltem Wasser auszuziehen, den abfiltrirten Auszug zum Sieden zu bringen, und hierauf während des Siedens von 15 Theilen durch Wasser in Breyform versetzten gebrannten Kalk so lange allmälig zuzusetzen, bis etwas der abfiltrirten Lauge die vorgeschriebene Probe halte. — Das vorstehende Verfahren wurde späterhin von *Hagen* (m. s. d. Grundsätze der Chemie, S. 82.), *Westrumb* (m. s. d. Handb. der Apothekerkunst, 1. B. 3 und 4te Abtheilung), *Wiegleb*, *Schlegel* (m. s. deren deutsches Apothekerbuch, II. 460.) und mehreren andern Chemikern in ihren Lehrbüchern aufgenommen; jedoch mit der Abänderung, dass sie dazu vorschrieben, das gereinigte Potaschenkali selbst in Wasser aufzulösen, und zu dieser siedenden Auflösung den Kalkbrey allmälig, wie oben angeführt, zuzusetzen. — Da der sich auf die beschriebene Weise bei der Bereitung der Aetzlauge bildende Kalkbrei die entstandene Aetzlauge zum grössten Theil einschluckt, dadurch die Abscheidung derselben durch einen Spitzbeutel oder auf andere Art sehr schwierig macht, so dass das wiederholte Auslaugen mit sehr grossen Mengen Wasser zur gehörigen Abscheidung derselben vom entstandenen Breie nöthig wird, und die dadurch erhaltenen alkalischen Flüssigkeiten viel Feuermaterial und Zeit zum Verdunsten erfordern, wobei ein Theil Aetzkali leicht wieder Kohlenstoffsäure anzieht, und ein andrer Theil dadurch verloren geht; so war es sehr erwünscht, dass *Trommsdorff* 1796 (m. s. d. Journ. d. Pharmacie. 3. B. 2. St. S. 279), wahrscheinlich durch eine frühere Beobachtung *Meyer's* aufmerksam gemacht, eine Methode mittheilte, bei deren Befolgung jene Unbequemlichkeiten und Nachtheile zu vermeiden seyn sollten. Sie bestand darin, der kochenden Potaschenlauge den Kalk nicht zu Brei gelöscht, sondern gepülvert zuzusetzen, wo der Kalk nicht aufquellen sollte. — Allein dieses Verfahren *Trommsdorf's* scheint in der Folge nicht vorzüglicher, als das ältere, von andern Chemikern befunden worden zu seyn. Wenigstens konnte *Bucholz* keinen Unterschied im Erfolge bei diesem und dem sonstigen Verfahren bemerken; vielmehr sah er immer die Kalkmasse so stark, wie mit blossem Wasser aufquellen. Auch *Goettling* (m. s. d. praktische Vortheile und Verbesserungen chemisch-pharmaceutischer Operationen, 2te Sammlung. S. 154.) legte keinen vorzüglichen Werth auf diese Angabe, in Vergleich mit der ältern; jedoch wurde es von den Herausgebern der *Pharmac. borussic.* mit angeführt. — Bei Gelegenheit der Mittheilung jener genannten Methode giebt *Trommsdorff* am angeführten Orte, wie auch schon früher *Hermbstädt*, zu bemerken, dass, wenn man eine ganz reine Aetzlauge darzustellen wünsche, man sich anstatt des gemei-

nen Kalks, der immer Alaunerde und Kieſelerde enthalte, die die Aetzlauge verunreinigen, zu Kalk gebrannten Marmor, Kalkſpath oder Auſterſchalen bedienen müſſe; wenigſtens wenn man die Aetzlauge zum chemiſchen Behufe beſtimmt habe. Von einigen andern Chemikern (m. ſ. *Fiſcher's* Handbuch der pharmac. Praxis, S. 363; ferner *Scherff's Dispens. lippiacum, II.* S. 123. und *van Mons* Arzneibuch, S. 73.) iſt dieſe zur Darſtellung einer chemiſchreinen Aetzlauge bedingte Vorſchrift hernach aufgenommen und ſelbſt unbedingt zur Darſtellung einer reinen Aetzlauge pharmaceutiſchen Behufs in ihren Werken vorgeſchrieben worden. — Späterhin haben aber wieder andere Chemiker, z. B. *Goettling* (m. ſ. deſſen praktiſche Vortheile und Verbeſſerungen u. ſ. w. 2te Sammlung, S. 154.) und *Doerfurth* (m. ſ. d. neues deutſches Apothekerbuch u. ſ. w. 2r Thl. 2te Abth. S. 1249. Zeile 2 u. ſ. w.), ſich, gleich *Trommsdorff* am oben angeführten Orte, geäuſsert, daſs es mikrologiſch ſey, zur Bereitung einer Aetzlauge zum pharmaceutiſchen Zwecke, ſich des theuern gebrannten Marmors, Kalkſpaths oder der Auſterſchalen zu bedienen; indem guter gebrannter, nur nicht zu viel Alaunerde haltiger, gemeiner Kalk dazu hinreichend ſey. — Hiermit ſtimmt auch eine neuere Erfahrung von *Bucholz* (m. ſ. d. Taſchenb. für Scheidekünſtler und Apotheker, 1821, S. 156. u. ſ. w.) überein, zufolge welcher 2 Unzen einer aus gewöhnlicher Potaſche und gemeinem eiſenthonhaltigen Kalke bereitete, die Hälfte Aetzkali enthaltende Lauge nur 1 Gran Kieſelerde und ½ Gran alaunerdehaltiges Eiſenoxyd bey einer chemiſchen Analyſe lieferte. — Noch mehr ſprachen für die Anwendbarkeit des gewöhnlichen Kalks und der Potaſche zur Gewinnung einer reinen Aetzlauge, die von *Doebereiner* (m. ſ. *Schweigger's* Journal, 10 B. S. 113 — 123) 1814, angeſtellten Verſuche über das Verhalten des Kalks zu einer Kieſel- und Alaunerde haltigen Aetzlauge, aus welchen hervorging, 1) daſs der Kalk eine gröſsere Verwandtſchaft zur Kieſel- und Alaunerde beſitze, als die Aetzkalilauge; 2) daſs der Kalk nicht nur im aufgelöſten, ſondern auch bloſs im fein zertheilten Zuſtande, Kieſel- und Alaunerde anziehe; 3) daſs die Trennung beider genannten Erden von der Aetzkalilauge vollkommen Statt finde, wenn der Kalk in beträchtlicher Menge zugegen ſey. — Das beſte Verfahren, eine gute Aetzlauge zum pharmaceutiſchen Zwecke darzuſtellen, ſcheint ſonach immer das von *Doſſie* abſtammende, mehr oder weniger modificirte zu ſeyn. — Zur Darſtellung einer chemiſchreinen Aetzlauge hat übrigens *Klaproth* (m. ſ. d. Beiträge zur chem. Kenntniſs der Mineralkörper, I. B. 1795. Vorbericht X u. ſ. w.) die erſte genaue Vorſchrift gegeben. — Was die Darſtellung eines reinen Kali im trocknen Zuſtande, das Aetzſalz, anbetrifft, ſo ſcheint ſie ſchon von *Albertus Magnus*, oder von *Bollſtädt* im Anfange des 13ten Jahrhunderts gekannt worden zu ſeyn (m. ſ. d. W. *de Alchimia*, S. 6.) — Erſt ſpäterhin lehrte ein gewiſſer *Sutorius* (*Schuſter* oder *Schuhmacher*) genauer, dieſes Mittel darzuſtellen, von welchem es den Namen *Cauterium potentiale Sutorii* erhielt. — Jedoch erſt nachdem *Black* und *Meyer* eine beſſere Methode, die Aetzkalilauge zu bereiten, entdeckt, und beſonders nachdem *Berthollet* 1786, und *Lowitz* 1796 die Entdeckung gemacht hatten, das Aetzkali im

reinen und kryftallifirten Zuftande darzuftellen, und nachdem mehrere andere über diefe Arbeit Licht verbreitende Erfahrungen, vorzüglich über die wichtigften Eigenfchaften des reinen Kali, gemacht worden waren, konnte die Darftellung des reinen Aetzkali im trocknen Zuftande erft allmählig die höchfte Stufe der Vollkommenheit erreichen, auf welcher fie fich jetzt befindet.

Vorkommen. Das Kali kommt in der Natur nicht rein, fondern ftets mit Säuren, z. B. Kohlenfäure, Salpeterfäure, Schwefelfäure, Kiefelfäure u. f. w. verbunden vor. Es gehört dem Mineralreiche an, findet fich in diefem überall verbreitet und gehet daraus in die Subftanz der Pflanzen über. Daher liefern faft alle Pflanzen bei ihrem Verbrennen eine Afche, welche mehr oder weniger Kalifalze enthält. Um diefe von den übrigen Beftandtheilen der Afche zu trennen, lauget man letztere mit Waffer aus und verfiedet die Lauge bis zur Trockne. Das dadurch gewonnene Afchenfalz ift von fchwarzbrauner Farbe und führet den Namen: *rohe Potafche;* es beftehet gröfstentheils aus kohlenfäuerlichem Kali und enthält neben diefem etwas humusfaures, fchwefelfaures, phosphorfaures und kiefelfaures Kali und Chlorkalium. Es wird durch Calciniren in eignen Oefen weifs gebrannt und unter dem Namen: *calcinirte Potafche,* in Handel gebracht. Man reinigt dieselbe zum pharmaceutifch-chemifchen Gebrauche, indem man fie mit ihrem gleichen Gewichte kaltem Waffer übergiefst, damit unter öfterm Umrühren einige Tage ftehen läfst, dann die Flüffigkeit, welche faft blofs kohlenfäuerliches Kali gelöft enthält, filtrirt und in einem eifernen Keffel bis zur Trockne verdunftet. Das trockne Salz heifst *gereinigte Potafche* oder auch *kohlenfaures Potafchenkali.*

Darftellung. Das zum pharmaceutifch-chemifchen Gebrauche beftimmte flüffige und trockne Kalihydrat wird meiftens nur aus gutgereinigter Potafche dargeftellt und zwar nach der von *Trommsdorff* (f. d. fyftematifches Handbuch der Pharmacie. 3te Ausg. 1827. Seite 288 — 290) gegebenen Vorfchrift auf folgende Art: Man bringt in einen geräumigen, blanken, eifernen Keffel 24 Pfund Waffer zum Kochen, und löfet 2 Pfund gereinigte Potafche darin auf und fetzt nun unter beftändigem Umrühren und Kochen 3 Pfund gebrannten Kalk hinzu, den man, durch Befprengen mit Waffer, zu einem lockern Pulver (Kalkhydrat) hat zerfallen laffen, und läfst das Ganze eine halbe Stunde lang fieden. Man filtrirt nun ein wenig von der Flüffigkeit und giefst verdünnte Schwefelfäure in Ueberfchufs zu, oder beffer, man giefst die filtrirte Flüffigkeit in die Schwefelfäure und beobachtet, ob fich noch Gasblafen entwickeln, in welchem Falle man noch etwas gebrannten Kalk zufetzen mufs. Nun bringt man alles auf einen, mit kochendem Waffer ausgebrüheten, Spitz-

beutel von dichter weifser Leinewand, läfst die Flüffigkeit hell ablaufen und hebt fie gleich, fo wie fie abläuft, in gläfernen Kolben oder Flafchen auf, die man verftopft. Ift alles abgelaufen, fo wird der auf dem Spitzbeutel verbliebene Kalk in den Keffel zurückgebracht, mit der Hälfte der zuerft genommenen Waffermenge übergoffen, und noch einmal aufgekocht und Alles wieder auf den Spitzbeutel zurückgebracht. Jetzt wird eine fchwächere Lauge ablaufen, die man zur vorigen fchüttet. Endlich kann man den Rückftand auspreffen, um die noch dabei befindliche Lauge zu gewinnen. Es kommt gar nicht darauf an, dafs die Laugen ganz klar ablaufen, weil man fie doch noch einmal mufs abfetzen laffen. Jetzt bringt man die fämmtlichen Laugen in den gereinigten eifernen Keffel zurück und concentrirt fie unter beftändigem Umrühren. Da die ätzende Lauge, wenn fie etwas kohlenfaures Kali enthält, leicht etwas Eifenoxydul auflöfet, fo fetzt man, um diefes zu verhindern, derfelben, während des Kochens, etwas Aetzkalkhydrat zu; und wenn nun die Flüffigkeit fo weit eingekocht ift, dafs fie nur den Raum von einem Quart Waffer einnimmt, fo füllt man fie noch heifs in einen kleinen Kolben, verwahrt denfelben durch eine über die Oeffnung gezogene Blafe und ftellt ihn auf einen Strohkranz ruhig zum Abfetzen hin. Wenn nun die Lauge ganz hell geworden und fich alle trübende Theile zu Boden gelagert haben, fo giefst man fie behutfam ab und hebt fie in einer gut verfchloffenen gläfernen Flafche als ätzende Kalilauge auf. Der zurückbleibende Bodenfatz kann auf ein Filtrum von weifsem Druckpapier gebracht und die noch abtröpfelnde Lauge ebenfalls aufbewahrt werden. Diefe ätzende Lauge wird zu verfchiedenen Zwecken gebraucht. — Will man das ätzende Kali (*Kali cauſticum ſiccum*) in fefter Geftalt haben, fo giefst man die Lauge wieder in einen kleinern blanken eifernen, oder beffer filbernen Keffel und raucht fie bei einem rafchen Feuer fo weit ab, bis ein herausgenommener Tropfen augenblicklich zu einer feften Maffe erftarret. Man giefst fie dann auf ein reines Blech, bricht fie in Stükken und hebt diefe in einem vorher erwärmten und fchnell zu verfchliefsenden Glafe auf. Soll aber diefes ätzende Kali als Aetzmittel angewendet werden, fo mufs man ihm noch mehr von feinem Waffer entziehen; diefes gefchieht aber, indem man es in einem ei-

fernen, beſſer ſilbernen Tiegel ſchmilzt, ſo lange, bis es ruhig wie ein Oel flieſst. Man gieſst dann die glühende geſchmolzene Maſſe in eine ſchickliche Form, worin ſie die Geſtalt länglicher Cylinder erhält, die man nach dem Erkalten herausnimmt und als *geſchmolzenes ätzendes Kali* oder *Aetzſtein* (*Kali cauſticum fuſum*, *Lapis chirurgorum cauſticus*) in gut verſtopften Gläſern aufbewahrt.

Zur Darſtellung des chemiſch-reinen Kalihydrats wendet man nicht das kohlenſaure Potaſchenkali, ſondern das durch Verbrennen des Weinſteins gewonnene kohlenſäuerliche Kali (das *Sal tartari* der Alten) an, und behandelt dieſes, wie jenes, auf die angezeigte Art mit gebranntem Kalk.

Erklärung. Wenn gebrannter Kalk oder vielmehr Kalkhydrat mit einer Auflöſung von kohlenſaurem Kali in Berührung kommt, ſo entzieht er dieſem Salze die Kohlenſäure und bildet damit eine in Waſſer unauflösliche Verbindung, nämlich baſiſchen kohlenſauern Kalk; das Kali aber bleibt in der Flüſſigkeit rein, d. h. frei von Kohlenſäure und ätzend zurück. Dieſer Vorgang iſt aber nicht durch eine ſtärkere Affinität des Kalks zur Kohlenſäure, ſondern bloſs durch den Umſtand bedingt, daſs beide mit einander eine unauflösliche Verbindung bilden. Aus demſelben Grunde wird auch das kieſelſaure Kali, welches in dem Potaſchenkali enthalten iſt, durch den Kalk zerſetzt. Die hier und anderwärts vorgeſchriebene Menge Kalks iſt übrigens viel zu groſs: *Döbereiner* zeigte bereits im Jahre 1816 (ſ. deſſen Beitr. zur chemiſchen Proportionslehre 1816), daſs ſchon 3 Gewichtstheile deſſelben hinreichen, um 7 Gewichtstheile kohlenſäuerliches Kali zu entſäuern; und neuerlichſt wiederholte Verſuche haben dieſs beſtätigt. Der Prozeſs der Darſtellung des Aetzkali kann alſo durch die Formel $(2KO + C\overset{4}{O}) + 2CaO = 2KO + (2CaO + C\overset{4}{O})$ ausgedrückt werden.

Eigenſchaften. Das trockne Kalihydrat iſt eine harte, ſpröde, grauweiſse Maſſe von faſerigem Gefüge und 1,7 ſpec. Gewichte. Es ſchmilzt bei ſchwacher Rothglühhitze und verflüchtigt ſich unter dem Zutritte der Luft, bei Weiſsglühhitze in Dämpfen, ohne zerſetzt zu werden. Es zerflieſst nach und nach an der Luft, aus der es begierig Waſſer und Kohlenſäure anzieht, und löſet ſich unter ſtarker Wärme-Entwickelung in Waſſer und Alkohol auf. Die Auflöslichkeit in Alkohol benutzt der Chemiker, um es von fremdartigen Salzen, z. B. von kohlenſaurem, ſchwefelſaurem und kieſelſaurem Kali zu befreien und chemiſchrein darzu-

ſtellen. Die Auflöſung des Kalihydrats in Waſſer iſt äuſserſt ätzend — ätzender als die eines andern Alkali — zerſtört die meiſten thieriſchen Subſtanzen und löſet ſie, ſo wie auch fette Oele, Harze, Schwefel, mehrere Schwefelmetalle, Thonerde, Kieſelerde, einige Metalle (dieſe unter Entwickelung von Waſſerſtoffgas) und jede Subſtanz von acider Natur auf. Sie iſt farblos, durchſichtig, im concentrirten Zuſtande von ölartiger Conſiſtenz und kryſtalliſirt, wenn ſie durch Verdunſten ſo weit concentrit worden, daſs ſie ein ſpec. Gew. von 1,60 hat, in waſſerklaren 4 ſeitigen Tafeln oder in Pyramiden. Dieſe Kryſtalle des Kalihydrats ſchmelzen bei gelinder Hitze in ihrem Kryſtallwaſſer, zerflieſsen leicht an der Luft und werden beim Vermengen mit Schnee flüſſig, wobei Kälte erzeugt wird.

Wird das Kalihydrat mit Eiſenfeile ſtark erhitzt, ſo wird ſein Hydratwaſſer zerſetzt und eine der Menge deſſelben entſprechende Quantität Waſſerſtoffgas entwickelt. Bei einer bis zum Weiſsglühen geſteigerten Temperatur wird von dem Eiſen auch das Kali desoxydirt und in Kalium verwandelt. Kohle verhält ſich gegen daſſelbe wie das Eiſen. Es iſt aus gleichen Antheilen Kali und Waſſer zuſammengeſetzt, wird daher durch die Zahl 55,2 und die Formel KO + HO oder K + Aq. dargeſtellt.

Der chemiſche Charakter der Verbindung des Kali mit Säuren iſt, daſs ſie mit einer Löſung von Chlorplatin einen ſchwerauflöslichen gelben Niederſchlag — Chlor-Platin-Kalium — und mit einer concentrirten Auflöſung von Weinſteinſäure Weinſtein bilden.

Prüfung. Man verlangt nicht, daſs das zum pharmaceutiſchen Gebrauche beſtimmte flüſſige und trockne Aetzkali chemiſchrein ſey, weil ein *geringer* Gehalt von fremden Salzen, z. B. von Chlorkalium, ſchwefelſaurem, kohlenſaurem und phosphorſaurem Kali ſeiner Anwendung nicht ſchadet; doch darf es von dieſen nicht zu viel enthalten und nicht mit Kieſelſäure, Thonerde, Schwefel u. ſ. w. verunreinigt ſeyn. Um es zu prüfen, überſättige man einen kleinen Theil trokkenes oder flüſſiges Aetzkali mit Salzſäure: erfolgt dabei ein ſtarkes Aufbrauſen, ſo enthält es *viel* Kohlenſäure. Man dampfe die Flüſſigkeit zur Trockene ab und löſe den Rückſtand in deſtillirtem Waſſer, welches mit etwas Salzſäure angeſäuert iſt, auf; bleibt eine weiſse pulverige Materie unaufgelöſt zurück, ſo iſt es Kieſelerde. Die von derſelben abfiltrirte Flüſſigkeit verſetze man jetzt mit einer Auflöſung von Ammoniak; erfolgt dadurch ein voluminöſer Niederſchlag von weiſser Farbe, ſo iſt dieſs Thonerde, iſt aber die Farbe deſſelben

gelb, so enthält er Eisenoxyd. Enthält das Kali Schwefel, so färbt es Silber braun oder schwarz und giebt beim Sättigen mit Salzsäure Schwefelwasserstoffgas aus. Man neutralisire ferner einen anderen Theil des flüssigen oder trocknen Aetzkalis mit Salpetersäure und prüfe die mit Wasser verdünnte neutrale Flüssigkeit 1) mit Silbersolution auf Chlorkalium und 2) mit salpetersaurer Baria auf schwefelsaures Kali. Veranlassen diese Reagentien bloss eine Trübung der Flüssigkeit, so ist das Kali brauchbar; bewirken sie aber starke Niederschläge, so ist dasselbe als zu sehr mit jenen fremden Salzen verunreinigt zu betrachten. Enthält das Kali auch Phosphorsäure, so wird diese aus der neutralen Auflösung von dem Bariasalze gleichzeitig mit der Schwefelsäure gefällt; die niedergeschlagene phosphorsaure Baria löset sich aber in verdünnter Salz- und Salpetersäure auf, kann also durch eine dieser Säuren von der schwefelsauern Baria getrennt und dann aus ihrer Auflösung wieder durch Ammoniak niedergeschlagen werden. — Das chemisch-reine Kalihydrat löset sich in Weingeist vollständig auf, hinterläfst aber Eisenoxyd, wenn es in eisernen Gefäsen geschmolzen worden.

Anwendung. Das geschmolzene Kalihydrat wird als chirurgisches Aetzmittel, und in vielem Wasser gelöst, zu Bähungen und Injectionen angewendet. Der Pharmaceute benutzt es zur Darstellung vieler pharmaceutisch-chemischer Präparate; in verschiedenen technischen Gewerben, z. B. in der Seifensiederei, Färberei, Bleicherei, wird es vielfach und in sehr grosser Menge verbraucht.

II. Sauerstoff und Natrium.

a) Natron. *Natrum.*

Natron ist das basische Oxyd des Natriums, bestehend aus gleichen Antheilen Natrium und Sauerstoff. Man erhält es durch Verbrennen des Natriums in trockener Luft. Es erscheint als eine grauliche Masse von muschligem Bruche und verhält sich fast wie das reine Kali. Seine Verbindungszahl ist 31,3 und seine Formel NaO oder $\dot{Na}$. Es wird nicht für sich, sondern bloss in Verbindung mit Wasser und Säuren angewendet. Mit 1 Atom Wasser verbunden stellt es das Natronhydrat dar.

b) Natronhydrat. *Natrum hydratum.*

Synonyme. Aetznatron, Aetzende Soda, Aetzendes Mineralalkali (*Natrum. Natrum causticum. Soda pura, Alcali minerale causticum*). Im gelösten Zustande: Aetznatron-Flüssigkeit (*Liquor natri caustici*).

Geschichte. Die Eigenthümlichkeit des Natrons wurde zuerst 1712 von *Hierne* (s. d. *Acta et tentamina chemica, Holmiae* 1712) erkannt und 1736 von *Duhamel* und 1758 von Marggraff (s. d. chemische Schriften Bd. 7. S. 41) genauer

erforſcht. Dieſe Chemiker kannten es aber bloſs in ſeinem halbkohlenſauern Zuſtande; wer es zuerſt rein, d. h. ſäurefrei dargeſtellt, iſt nicht bekannt.

Vorkommen Das Natron kommt in der Natur ſehr häufig mit Kohlenſäure, Schwefelſäure und andern aciden Subſtanzen verbunden vor. Das Kochſalz enthält kein Natron, ſondern Natrium, kann aber durch Oxyde z. B. Kali oder Bleioxyd ſo zerſetzt werden, daſs letzteres als Natron auftritt. Die unter dem Namen Soda bekannte Aſche der verbrannten Seepflanzen und anderer in der Nachbarſchaft des Meeres wachſenden Pflanzen enthält viel halbkohlenſaures Natron, was durch Auslaugen abgeſchieden, kryſtalliſirt und unter dem Namen: *Sodaſalz* oder *gereinigte Soda* in den Handel gebracht wird.

Darſtellung. Man ſtellt das Aetznatron aus dem kryſtalliſirten kohlenſäuerlichen Natron ($2\,NaO + CO^4 + 20\,HO$) durch Behandlung deſſelben mit gebranntem Kalk auf die beim Aetzkali beſchriebene Weiſe dar. 100 Theile dieſes kryſtalliſirten Carbonats fordern zur totalen Entſäuerung 20 Theile reinen oder 25 Theile gewöhnlichen Aetzkalk.

Erklärung. Dieſelben Umſtände, welche die Darſtellung des Aetzkali bedingen, ſind auch hier thätig, und der Proceſs der Aetznatronbereitung wird ſchon durch die Formel $(2\,NaO + CO^4) + 2\,CAO = NaO + (2\,CaO + CO^4)$ erklärt.

Eigenſchaften. Das Natronhydrat verhält ſich in ſeinen phyſiſchen und chemiſchen Eigenſchaften faſt ganz wie das Kalihydrat, und unterſcheidet ſich von dieſem nur durch ſein gröſseres ſpec. Gewicht, welches nahe = 2,00 iſt; durch ſeine gröſsere Sättigungs-Capacität und durch die Eigenſchaft, mit den meiſten Sauerſtoffſäuren Salze zu bilden, welche beim Kryſtalliſiren viel Kryſtallwaſſer aufnehmen, an trockner Luft verwittern uud von Chlorplatin nicht gefällt werden. Das Natron beſteht aus 1 Atom Natrium und 1 Atom Sauerſtoff, hat alſo die Zahl 31,3 und die Formel NaO oder $\dot{Na}$; das Hydrat deſſelben beſteht aus 1 Atom Natron und 1 Atom Waſſer, wird daher durch die Zahl 40,3 und die Formel $NaO + HO$ oder $\dot{Na} + Aq.$ ausgedrückt.

Prüfung. Das trockne und flüſſige Aetznatron wird auf ſeine Reinheit wie das Kali geprüft.

Anwendung. Das trockne Natronhydrat wird in der Pharmacie nicht angewendet, wohl aber die Auflöſung deſſelben, welche zur Darſtellung der medieiniſchen Seifen und anderer Präparate gebraucht wird.

III. Sauerſtoff und Baryum.

Baria oder Baryt. *Baria*, *Baryta*.

Synonyme. Bariumoxyd, Aetzbaryt, Baryterde, Schwererde, *Barytum cauſticum*, *Terra ponderoſa*.

Geſchichte. Der Erſte, welcher den Baryt als eine eigenthümlıche Subſtanz erkannte, war *Scheele* (m. ſ. d. chem. und phyſiſche Scriften B. II S. 65.) Er entdeckte dieſelbe zufällig 1774 bei der Unterſuchung des Braunſteins. *Gahn* (m. ſ. *Bergmann's* Anm. zu *Scheffers* Vorleſungen. §. 167) fand darauf 1775 den Baryt als einen Beſtandtheil des Schwerſpaths, welchen man lange für ſchwefelſauren Kalk gehalten hatte. *Bergmann* (m. ſ. d. *Opuscula*, *II*, 291 und *IV*. 161) beſtätigte alsdann dieſe Entdeckung *Gahn's* und nannte die gefundene eigenthümliche Subſtanz *Schwererde* (*terra ponderoſa*), welcher Namen ſpäterhin durch den von *Kirwan* zuerſt vorgeſchlagenen Namen *Baryt* verdrängt wurde. *Hope* (m. ſ. in den *Transactions of the Society of Edinbourgh. Vol. IV. p.* 36.) erweiterte nicht nur 1793 unſere Kenntniſſe über den Baryt, ſondern gab auch zuerſt ein beſtimmtes und genaues Verfahren an, denſelben in reinem Zuſtande darzuſtellen. Dieſes Verfahren beſteht darin, den Schwerſpath durch Glühen mit Kohlenpulver in Schwefelbaryum zu verwandeln, dieſes in Waſſer aufzulöſen, die Auflöſung mit kohlenſaurem Natron zu zerſetzen, wodurch kohlenſaurer Baryt gebildet wird, dieſen dann mit Kohlenpulver zu vermengen und zu Kugeln zu formen, dieſe hierauf in einem Schmelztiegel ſtark zu glühen, nach dem Glühen mit kochendem Waſſer auszuziehen, die entſtandene Auflöſung heiſs zu filtriren und zuletzt durchs Erkalten den Baryt in Kryſtallen abzuſcheiden. — *Vauquelin* erweiterte 1797 in Verbindung mit *Fourcroy* (m. ſ. die *Annales de Chimie T. XXI p.* 276, überſetzt in *Trommsdorff's* Journ. der Pharmac. B. V. St. 2. S. 216.) ebenfalls unſere Kenntniſſe vom Baryt, und zeigte, daſs derſelbe am reinſten durch Zerſetzung des ſalpeterſauern Baryt's in hoher Temperatur gewonnen werden könne. — *D'Anfrye*, *D'Arcet* und *Vogel* (ſ. *Annal. de Chim. T. XLIX. p.* 95) ſtellten den Baryt aus dem Schwefelbaryum durch Behandlung deſſelben in ſeinem aufgelöſten Zuſtande mit Kupferoxyd dar.

Darſtellung. Das einfachſte Verfahren, reinen Baryt darzuſtellen, beſteht darin, daſs man pulveriſirten ſalpeterſauren Baryt in einem ſilbernen, porcellanen oder heſſiſchen Schmelztiegel, welcher nur zur Hälfte damit angefüllt ſeyn darf und bedeckt werden muſs, damit keine Kohle hineinfalle, zwiſchen Kohlenfeuer ſo lange erhitzt, bis die Säure deſſelben zerſetzt und weggetrieben iſt. Dieſe Zerſetzung beginnt ſchon bei anfangender Glühhitze, wobei der ſalpeterſaure Baryt ſchmilzt und ſchäumt; man gebe ſo lange gelindes Feuer, bis die ſchäumende Salzmaſſe dicklich wird

und einſinkt; dann verſtärke man daſſelbe nach und nach bis zur ſtarken Rothglühhitze, und unterhalte es bei dieſem Grade ſo lange, bis der Inhalt des Tiegels zu einer poröſen oder erdigen Maſſe erſtarrt iſt und kein Sauerſtoffgas mehr ausgiebt, d. h. bis ein in den halb geöffneten Tiegel gehaltener glimmender Holzſpan nicht mehr entflammt. Man laſſe hierauf das Feuer ausgehen und den Tiegel erkalten, und bringe den in demſelben enthaltenen Baryt in ein mit einem eingeriebenen Glasſtöpſel zu verſchlieſsendes Glas. Bleibt viel Baryt im Tiegel hängen, ſo koche man dieſen in deſtillirtem Waſſer aus und bewahre die Flüſſigkeit, nachdem ſie filtrirt worden, als *Barytwaſſer* in einem gut verſchloſſenen Glaſe auf.

Will man den Baryt nach *Vogel's* Methode darſtellen, ſo vermenge man 9 Theile fein zerriebenen Schwerſpath mit 2 Theilen gut ausgeglühtem Kienruſs oder fein gepulverter Holzkohle und ein wenig Baumöl, ſtampfe das Gemenge in einem heſſiſchen Schmelztiegel ein, bedecke es mit einer Lage Kohlenpulver und glühe es in einem gut ziehenden Windofen 2 Stunden lang heftig. Das Reſultat dieſes Proceſſes iſt Schwefelbaryum, eine blaſs leberfarbene Maſſe. Man pulveriſire dieſelbe, wenn ſie kalt geworden, koche ſie mit der 8 — 12 fachen Gewichtsmenge deſtillirten Waſſers etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang, und filtrire die noch heiſse Flüſſigkeit in einen geräumigen Kolben. Das Filtrat ſtellt eine Auflöſung von Schwefelbaryum in Waſſer dar; man erhitze die filtrirte Flüſſigkeit in dem Kolben bis zum Sieden, und ſetze ihr ſo lange ſchwarzes Kupferoxyd (gepulverten und durch nochmaliges Calciniren vollkommen oxydirten Kupferhammerſchlag) hinzu, bis ſie ganz waſſerhell geworden iſt und eſſigſaure Bleiſolution nicht mehr farbig niederſchlägt. Man filtrire dann die noch heiſse Flüſſigkeit abermals und bewahre ſie als Barytwaſſer auf. Enthält ſie viel Baryt aufgelöſt, ſo ſcheidet ſich nach dem Erkalten ein groſser Theil deſſelben in weiſsen Kryſtallen als Barythydrat mit viel Kryſtallwaſſer begabt aus. Man kann dieſe Kryſtalle entweder mit dem Barytwaſſer in Berührung laſſen, oder ſie von letzterem trennen, zwiſchen Saugpapier trocknen und in gut verſchloſſenen Gläſern zur künftigen Bereitung des Barytwaſſers aufbewahren.

Erklärung. Beim Erhitzen des ſalpeterſauren Baryts zerfällt die Säure deſſelben in ihre Elemente — in Sauerſtoff

und Stickstoff — welche gasförmig entweichen, und der Baryt bleibt als eine feuerbeständige Materie zurück.

Der Schwerspath besteht aus Baryt und Schwefelsäure, ist also $BaO + SO^3$. Wird derselbe mit Kohle geglüht, so entläfst er an diese allen Sauerstoff, wodurch Kohlenoxydgas und Schwefelbaryum gebildet werden; denn $(BaO + SO^3) + 2C = BaS + 2CO^2$. Das Schwefelbaryum ist in Wasser auflöslich: kommt die Auflösung desselben mit Kupferoxyd in Berührung, so entläfst dieses seinen Sauerstoff an das Baryum, wodurch Baryumoxyd (Baryt) gebildet wird, und das desoxydirte Kupfer verbindet sich mit dem Schwefel des Schwefelbaryums zu Schwefelkupfer. Denn $2 BaS + CuO^2 = BaO + CuS^2$.

Eigenschaften. Der Baryt stellt eine graulichweifse, leicht zerreibliche Masse dar, deren spec. Gewicht = 4 ist. Er ist in dem gewöhnlichen Windofenfeuer unschmelzbar, schmilzt aber vor dem Knallgas- und Sauerstoffgebläse. An der Luft zieht er begierig Wasser und Kohlensäure an und zerfällt zu einem weifsen Pulver; tropfbares Wasser schlürft er zischend ein und verbindet sich damit unter starker, oft bis zum Glühen gehender Erhitzung, chemisch zu *Barythydrat* ($BaO + HO$ oder $\dot{B}a + Aq.$), welches im Feuer schmilzt, ohne das aufgenommene Wasser zu entlassen, und sich in 30 Theilen kalten und 2 Theilen kochenden Wassers auflöst: aus der heifs bereiteten gesättigten Auflösung scheidet sich beim Erkalten der gröfste Theil des Barythydrats in wasserhellen säulenförmigen Krystallen aus, welche nach *Bucholz* 50 und nach *Dalton* 70 Proc. Wasser enthalten. Die Auflösung des Baryts in Wasser, welche *Barytwasser* (*Aqua barytae*, *Baryta pura liquida*) heifst, ist wasserhell, hat einen schrumpfenden alkalischen Geschmack, reagirt stark alkalisch, zieht an der Luft Kohlensäure an, wobei der Baryt als kohlensaurer Baryt gefällt wird, und bildet mit Schwefelsäure und allen schwefelsauren Salzen einen in Säuren unauflöslichen weifsen Niederschlag — schwefelsauern Baryt (Schwerspath).

Kommt der wasserfreie Baryt bei einer der Rothglühhitze nahen Temperatur mit Sauerstoffgas in Berührung, so absorbirt er eine grofse Menge desselben und wird dadurch in ein Hyperoxyd verwandelt, welches bei seiner Auflösung in Salzsäure diese nicht zersetzt, sondern seinen Ueberschufs von Sauerstoff an das Wasser der Säure abgiebt und dieses in oxydirtes Wasser (Wasserstoffhyperoxyd) verwandelt. Der reine Baryt hat die Zahl $(68,6 + 8 =)$ 76,8 und die Formel BaO.

oder $\dot{Ba}$; das Baryumhyperoxyd wird durch die Zahl (76,8 + 8 =) 84,8 und die Formel BaO^2 oder $\ddot{Ba}$ vorgeftellt.

Prüfung. Wenn der Baryt ganz rein ift, fo löfet er fich vollftändig in kochendem Waffer auf. Die Auflöfung darf die effigfaure Bleifolution nicht färben und mufs von Schwefelfäure augenblicklich gefällt und von kohlenfaurem Ammoniak total zerfetzt werden, fo dafs beim nachherigen Abdampfen des filtrirten Waffers kein Rückftand bleibt.

Anwendung. Das Barytwaffer dient als Reagens für Schwefelfäure und fchwefelfaure Salze; es bildet damit fchwefelfauren Baryt, eine in Waffer und in Säuren unauflösliche Verbiudnng. Auch kann es zur Entdeckung und Gewichtsbeftimmung der Kohlenfäure und zur Abfcheidung derfelben von bafifchen Oxyden und von andern nicht fauern Gasarten gebraucht werden.

IV. Sauerftoff und Calcium.

Kalk. *Calcia, Calcaria.*

Synonyme. Aetzkalk, Calciumoxyd, Gebrannter Kalk, Gebrannter Kalkftein, Kalkalkali, Reiner Kalk, Lebendiger Kalk, Lederkalk, *Calcarium cauflicum*, *Calx ufta*, *Calcaria, Lapis calcarius uftus*, *Calx pura*, *Calx viva* u f. w.

Gefchichte. Der Kalk (und die Darftellung deffelben durch Brennen des gemeinen Kalkfteins in eignen Brenn- oder Kalköfen) ift feit den älteften Zeiten bekannt. Schon die alten Aegypter, Hebräer, Affyrier, Griechen, Römer und andere Nationen der Vorwelt bedienten fich feiner zur Aufführung ihrer Gebäude von Stein, wie diefes die heiligen Bücher der Juden und mehrere Schriftfteller der Griechen und Römer anführen. Viele feiner Eigenfchaften wurden jedoch in neueren Zeiten, befonders im 18ten Jahrhundert, entdeckt, und *Black* erklärte zuerft 1755 den Vorgang beim Brennen des Kalkfteins (m. f. d. neue Verfuche und Bemerkungen aus der Arzneykunde und übrigen Gelehrfamkeit u. f. w. Aus dem Englifchen überfetzt. Altenburg 1757 B. *II.* S. 172—205, und das Original davon: *Essays and Obfervations Phyfical and Litterary, Read before a Society of Edinbourgh,* 1756 B. II.)

Vorkommen. Der Kalk findet fich in der Natur überaus häufig, doch nie rein, fondern ftets in Verbindung mit Säuren, namentlich mit Kohlenfäure, Schwefelfäure, Phosphorfäure u. f. w. Er bildet verbunden mit Kohlenfäure die Kreide, den Kalkfpath und alle Arten des Marmors und des Kalkfteins; mit Schwefelfäure den Gyps; mit Phosphorfäure die Grundlage der Knochen, den Apatit, den Phosphorit u. f. w.

Darftellung. Alle Arten des kohlenfauern Kalks entlaffen in hoher Temperatur die Kohlenfäure und

dieſes Verhalten benutzt man, um reinen Kalk zu gewinnen. Soll aber die Zerſetzung leicht von Statten gehen, ſo muſs man Waſſerdämpfe oder Luft über den bis zum Glühen erhitzten Kalk leiten, damit die frei gewordene Kohlenſäure, welche durch ihre Trägheit oder ihren Druck der Entwickelung der noch gebundenen Kohlenſäure entgegenwirkt, gleich bei ihrem Auftreten von der Oberfläche des Kalks entfernt werde. Dieſe Bedingung der ſchnellen Zerſetzung des kohlenſauern Kalks wird erfüllt, wenn man denſelben der Flamme des Holzfeuers mehrere Stunden lang ausſetzt, wie dieſs im Groſsen in den Kalköfen geſchieht. Der zum chemiſchen oder pharmaceutiſchen Gebrauche beſtimmte Kalk ſoll aus Kreide, Marmor, Kalkſpath oder Auſterſchalen durch mehrere Stunden langes Glühen im Tiegel dargeſtellt werden. Man wende dazu einen Tiegel (oder, ſtatt deſſen, einen Blumenaſch) an, deſſen Boden durchlöchert iſt, damit vom Roſte des Ofens aus Luft einſtreichen könne, fülle denſelben mit dem zu brennenden kohlenſauern Kalk, welcher nicht gepülvert, ſondern nur gröblich zerſtückt ſeyn darf, ganz an und erhitze ihn nach und nach bis zum anfangenden Weiſsglühen. Dann tröpfle man von Zeit zu Zeit etwas Waſſer auf den glühenden Inhalt des Tiegels und unterhalte dabei das Feuer bei dem angegebenen Grade ſo lange, bis eine herausgenommene und erkaltete Probe des Kalks beim Befeuchten mit Waſſer ſich lebhaft erhitzt und zu einem weiſsen Pulver zerfällt, welches von Salzſäure ohne Brauſen aufgelöſt wird. Man laſſe dann das Feuer ausgehen und bewahre den Kalk in einem vor dem Zutritte der Feuchtigkeit und der Kohlenſäure geſchützten Raum auf.

Zu den meiſten pharmaceutiſch-chemiſchen Arbeiten kann der in den Kalkbrennereien aus dem gemeinen Kalkſtein dargeſtellte Kalk gebraucht werden.

Wird der kohlenſaure Kalk im gepülverten und feſt zuſammengedrückten Zuſtande gleich Anfangs bis zum Weiſsglühen erhitzt, ſo erweicht er, zieht ſich zuſammen und kann dann nur ſchwer ganz entkohlenſäuert werden. Solcher Kalk hat keine Verwandtſchaft zum Waſſer, löſcht ſich nicht, wenn er mit demſelben in Berührung kommt, und heiſst darum *todtgebrannter* Kalk. Kalkarten, welche viel Kieſel- und Thonerde enthalten, werden bei zu hoher Temperatur noch leichter todt gebrannt, weil der Kalk ſich mit dieſen

Erden innig verbindet und dadurch unauflöslich im Waſſer wird.

Eigenſchaften. Der reine Kalk iſt eine weiſse erdartige, leicht zerreibliche Maſſe von 2,3 ſpec. Gewicht. Er iſt feuerbeſtändig, ſchmilzt nicht in dem ſtärkſten Windofenfeuer, wohl aber, jedoch ſchwierig, vor der Flamme des Knallgasgebläſes, wobei er das intenſivſte Licht verbreitet, welches durch Wärmethätigkeit erregt werden kann. Er ſchmeckt ſcharf, reagirt alkaliſch und wirkt ſchwach ätzend. Er beſteht aus gleichen Antheilen Calcium und Sauerſtoff, hat alſo die Zahl 28,5 und die Formel CaO oder $\dot{Ca}$.

Der Kalk zieht an der Luft waſſer und Kohlenſäure an, wobei er zu einem voluminöſen weiſsen Pulver zerfällt. Tropfbares Waſſer ſaugt er begierig ein, erhitzt ſich damit, indem er alle gebundene Wärme deſſelben frey macht, heftig und verwandelt ſich in ein zartes weiſses Pulver, welches aus gleichen Atomen Kalk und Waſſer beſteht, alſo CaO + HO iſt, und *Kalkhydrat* (*Calcaria hydrata*) oder *gelöſchter Kalk* (*Calx extincta*) genannt wird.

Das Kalkhydrat löſet ſich bei gewöhnlicher Temperatur in 500 bis 600 Theilen Waſſer auf; von kochendem Waſſer ſind dazu 1100 bis 1200 Theile erforderlich. Die kalt bereitete Auflöſung des Kalkhydrats heiſst *Kalkwaſſer* (*Aqua Calcis, Aqua calcariae*). Man bereitet dieſes, indem man Kalkhydrat in einer Flaſche mit der 30- bis 50fachen Gewichtsmenge Regenwaſſer einige Minuten lang zuſammenſchüttelt und die milchige Flüſſigkeit — *Kalkmilch* genannt — durch Ruhe ſich klären läſst. Die geklärte Auflöſung wird decantirt und in einer vor dem Zutritte der Luft verwahrten Flaſche aufbewahrt; das rückſtändige Kalkhydrat kann zu mehrmaliger Bereitung des Kalkwaſſers benutzt werden, indem das Abgegoſſene immer wieder durch eine neue Quantität Waſſer erſetzt wird, bis der gröſsere Theil des Kalks aufgelöſt iſt. Das Kalkwaſſer ſchmeckt und reagirt wie das Kalkhydrat, überzieht ſich an der Luft mit einer Rinde von kohlenſauerm Kalk (Kalkrahm), die nach einiger Zeit zu Boden ſinkt, worauf ſich eine neue bildet, ſo oft und lange, bis aller aufgelöſte Kalk durch die Kohlenſäure der Luft niedergeſchlagen iſt.

Der Kalk unterſcheidet ſich von dem Baryt und der Strontia darin, daſs er mit Schwefelſäure ein in 400—500 Theilen Waſſer lösliches, mit Salzſäure ein an der Luft zerflieſsliches und mit Salpeterſäure ein im abſoluten Alkohol auflösliches Salz bildet.

Prüfung. Wenn der Kalk chemiſch-rein iſt, d. h. frei von Kohlenſäure, Kieſelſäure, Thonerde, Eiſenoxyd, Magneſia, Schwefel u. ſ. w. iſt, ſo löſcht er ſich leicht, wenn er mit Waſſer befeuchtet wird; löſet ſich in verdünnter Salzſäure vollſtändig, ohne Brauſen und ohne irgend eine riechende Materie (z. B. Schwefelwaſſerſtoff oder Blauſäure) zu entwikkeln, auf und bildet damit eine waſſerklare Flüſſigkeit, welche weder vom Kyan-Eiſen-Kalium blau, noch vom Ammoniak weiſs gefällt wird.

Das Kalkwaſſer muſs alkaliſch reagiren, ſich ſchwach trüben, wenn es bis zum Sieden erhitzt wird (weil die Auflöslichkeit des Kalks mit der Zunahme der Temperatur vermindert wird), und von kohlenſaurem Waſſer und jedem in Waſſer gelöſten kohlenſauren Alkali weiſs gefällt werden.

Anwendung. Der Kalk oder vielmehr der Kalkhydrat wird von dem pharmaceutiſchen Chemiker zur Zerſetzung des Salmiaks, des kohlenſauren Kalis und Natrons und zur Bereitung des Kalkwaſſers angewendet. Letzteres wird theils als Arzneimittel (innerlich und äuſſerlich), theils zur Bereitung einiger Medicamente gebraucht.

V. Sauerſtoff und Magnium.

Magneſia oder Bittererde. *Magneſia.*

Synonyme. Magneſiumoxyd, Talkerde (*Talcia*), Magneſia (*Magneſia uſta*), Meerſalzerde (*Terra muriatica*). *Panacea anglica.*

Geſchichte. Im Anfange des 18ten Jahrhunderts verkaufte ein Canonicus in Rom ein weiſses Pulver unter dem Namen: *Magneſia alba*, als ein Mittel gegen alle Krankheiten der Menſchen. Im J. 1722 lehrte *Fr. Hoffmann* (ſ. d. *Obſervationes phyſic. chemic. ſelect. Halae* 1722) die Darſtellung dieſes Arcanums aus dem Bitterſalze und der Mutterlauge des Kochſalzes, und im J. 1755 bewies *Black* (ſ. *Eſſays and obſervations phyſic. and litter. Read before a Society of Edinbourgh B. II.* 1756), daſs die Magneſia eine eigene Erde ſey. *Marggraff* (ſ. d. chem. Schriften 2ter Theil), *Bergmann* (ſ. d. *opusc. phyſ. chemic. Vol. VI.*) und Andere beſtätigten *Black's* Entdeckung und erforſchten die chemiſche Natur dieſer Erde noch genauer.

Vorkommen. Die Magneſia findet ſich im Mineralreiche ziemlich häufig und zwar verbunden mit Kohlenſäure im Magneſit, mit Salpeterſäure in der Mutterlauge des Salpeters, mit Schwefelſäure in dem Bitterſalze, mit Borſäure im Boracit, mit Kieſelſäure in dem Talk, Meerſchaum, Speck-

ſtein, Serpentin und in andern Mineralien, und mit Phosphorſäure in dem Safte und dem Samen vieler Pflanzen.

Darſtellung. Man ſtellt die Magneſia durch Glühen der künſtlichen kohlenſauren Magneſia dar; man giebt dieſe in einen heſſiſchen Schmelztiegel, ſtampft ſie darin feſt, bedeckt den Tiegel (um das Hineinfallen der Kohlen zu verhindern) mit einem wohlpaſſenden Ziegelſtück und erhitzt denſelben in einem gut ziehenden Windofen allmählig bis zum ſtarken Rothglühen. Man ſetzt das Glühen ſo lange fort, bis eine aus der Mitte des Tiegels genommene Probe der geglühten Erde nicht mehr mit verdünnter Salz- oder Schwefelſäure brauſet. Man läſst dann das Feuer ausgehen, den Tiegel im Ofen erkalten und bewahrt die geglühte Erde als *Magneſia usta* in gut verſchloſſenen Gläſern auf.

Erklärung. Jedes kohlenſaure Salz, deſſen baſiſches Oxyd in Waſſer ſchwer- oder unlöslich iſt, wird in hoher Temperatur zerſetzt, weil die Affinität ſolcher Oxyde zu den Säuren ſtets geringer iſt, als die derjenigen Baſen, welche in Waſſer leicht löslich ſind.

Eigenſchaften. Die Magneſia erſcheint als ein zartes, ſehr lockeres weiſses Pulver von 2,3 ſpec. Gewicht. Sie iſt unſchmelzbar, zieht an der Luft ſehr langſam Kohlenſäure an und iſt im Waſſer faſt unauflöslich; wegen dieſes Umſtandes iſt ſie geſchmacklos und erhitzt ſich nicht, wenn ſie mit Waſſer in Berührung kommt. Nach *Fyfe* löſet ſie ſich in 5000 Theilen kalten und 36000 Theilen kochenden Waſſers auf, verhält ſich alſo hierin wie der Kalk; die Auflöſung reagirt nur äuſserſt ſchwach alkaliſch und wird von der Kohlenſäure nicht getrübt. Sie iſt zuſammengeſetzt aus gleichen Atomen Magnium und Sauerſtoff, hat alſo die Zahl 20 und die Formel

MgO oder $\dot{Mg}$.

Die Magneſia bildet mit den meiſten Säuren, ſelbſt mit der Schwefelſäure, leicht auflösliche Verbindungen und unterſcheidet ſich dadurch von dem Baryt und dem Kalk. Die Magneſiaſalze werden von dem Aetzkali, Aetznatron, Aetzammoniak und Kalkwaſſer zerſetzt, wobei die Magneſia mit Waſſer verbunden als ein Hydrat (MgO + HO) gefällt wird. Das Magneſiahydrat ſtellt nach dem Auswaſchen und Trocknen ein weiſses Pulver, zuweilen auch eine durchſcheinende, loſe zuſammenhängende Maſſe dar und löſet ſich in Säuren

leichter als die gebrannte Magnesia auf, weſshalb *Döbereiner* es, ſtatt dieſer, als Arzneimittel anzuwenden empfiehlt. Auch von Salmiakwaſſer wird es aufgelöſt und die mit Salmiak vermiſchten Magnesiaſalze werden daher von den genannten Aetzalkalien entweder gar nicht, oder nur unvollkommen gefällt.

Prüfung. Bei der Prüfung der Magnesia hat man auf Kalk, Kohlenſäure, ſchwefelſaure Salze und Chloride, womit ſie zuweilen verunreinigt iſt, anzufragen. Man löſet zu dem Ende eine kleine Quantität, etwa 10 Gran, derſelben in verdünnter Schwefelſäure auf: erfolgt ein Aufbrauſen, oder bleibt eine pulveriger Rückſtand, welcher ſich nur in vielem kochenden deſtillirten Waſſer auflöſt und dieſem die Eigenſchaft mittheilt, mit einer Auflöſung von ſaurem oxalſauren Kali einem weiſsen Niederſchlag zu bilden, ſo enthält die Magnesia, im erſten Falle, Kohlenſäure und, im zweiten Falle, Kalk. Man übergieſse hierauf eine andere Quantität Magnesia mit kochendem deſtillirten Waſſer, filtrire dieſes nach einigen Minuten wieder ab und prühe es mit Barytwaſſer oder einer Barytſalzauflöſung auf Schwefelſäure und mit Silberſolution, welche freie Säure enthält, auf Chlor. Bleibende Klarheit des Waſſers verkündigt die Abweſenheit jener Salze, eine weiſse Trübung oder ein weiſser Niederſchlag aber die Gegenwart derſelben. Sollte auch kohlenſaures Alkali anweſend ſeyn, ſo wird das Barytwaſſer einen Niederſchlag bilden, welcher ſich in Salzſaure brauſend auflöſt.

VI. Sauerſtoff und Alumium.

Alaunerde. *Alumina.*

Synonyme. Aluminiumoxyd, Thonerde, *Terra argillacea.*

Geſchichte und Vorkommen. Die Alaunerde eine Verbindung des Alumniums mit dem Sauerſtoff, wurde im J. 1754 von *Marggraff* (ſ. d. chem. Schriften. Th. I. S. 187) als eine eigenthümliche Erde erkannt. Sie kommt vor verbunden 1) mit Schwefelſäure im Alaun, 2) mit Kieſelſäure im Thon und 3) mit verſchiedenen aciden Stoffen in verſchiedenen Mineralien (ſ. Alumium).

Darſtellung. Man erhält die Alaunerde auf die kürzeſte Art, wenn Alaun in Waſſer aufgelöſt und der Auflöſung ſo lange liquides Ammoniak zugeſetzt wird, als noch ein Niederſchlag erfolgt. Der Niederſchlag iſt Alaunerdehydrat, welches mit Waſſer ſorgfältig ausgewaſchen und getrocknet wird. Noch reiner erhält man dieſe Erde, wenn man Chloralumium in Waſſer auflöſt und die Auflöſung durch Ammoniak zerſetzt.

Erklärung. Der Alaun beſteht aus ſchwefelſaurer Alaunerde und ſchwefelſaurem Kali (oder ſchwefelſ. Ammoniak). Das Ammoniak zerſetzt die erſtere, bildet mit der

Säure derselben schwefelsaures Ammoniak, welches aufgelöst bleibt, während die Alaunerde niederfällt. Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Chloralumium wird, auf Kosten des Wassers, Chlorammonium und Alaunerde gebildet, denn $AlCl + H^3N + HO = H^4NCl + AlO$.

Eigenschaften. Die Alaunerde ist pulverig, weifs, geruch- und geschmacklos und unauflöslich in Wasser, verbindet sich aber mit demselben im Prozesse ihrer Darstellung zu einem Hydrat, welches gegen 35 ¼ Proc. Wasser enthält und also $AlO + HO$ ist. Beim Glühen entläfst sie das Hydratwasser und zieht sich dabei beträchtlich zusammen. Sie verbindet sich nicht mit Kohlensäure, wohl aber als Hydrat mit den stärkern Säuren, so wie auch mit dem Kali, Natron, Baryt, Kalk und der Magnesia und besitzt also basische und saure Eigenschaften. Sie wird als Basis durch die Zahl 17 und als Säure durch die Zahl (3 X 17) 51 dargestellt; ihre chemische Formel ist AlO und AlO^3 oder

$\dot{Al}$ und $\dddot{Al}$.

Anwendung. Die Alaunerde wird nicht für sich, wohl aber in Verbindung mit Schwefelsäure als Alaun in der Heilkunde angewendet. In ihrer Verbindung mit Kieselsäure, wie sie in den Thonarten vorkommt und welche sich dadurch auszeichnen, dafs sie mit Wasser bildbare Massen bilden, dient sie zur Verfertigung aller Töpferwaaren (des Porzellans, des Steinguts, der Fayance u. s. w.), zum Walken, Fleckausmachen und, verbunden mit Säuren oder auch aufgelöst in Kali- oder Natronlauge, als Beizmittel der Färber zur Befestigung der Pflanzenfarben.

VII. Sauerstoff und Eisen.

a) Eisenoxydul. *Ferrum oxydulatum nigrum.*

Synonyme. Eisenmohr (*Aethiops martialis*). *Oxydum ferrosum.* Schwarzer Eisenkalch.

Geschichte. *Lemery* entdeckte im J. 1735 (s. Abhandl. der pariser Akademie 1735), dafs Eisenfeile, welche mit Wasser in Berührung steht, nach und nach in eine schwarze Materie verwandelt werde. *Lemery* nannte diese Materie *Eisenmohr* und empfahl sie als ein wirksames Arzneimittel. Lange hielt man dieses Präparat für reines Eisenoxydul, aber in neuerer Zeit fand man, dafs es ein Eisenoxyd-Oxydul, d. h. eine Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul sey, und dafs reines Eisenoxydul nur schwierig oder vielleicht gar nicht in isolirter Form dargestellt werden könne. Letzteres ist zwar in allen Eisenoxydulsalzen enthalten und kann aus denselben durch Aetzalkalien abgeschieden werden; aber es ist unmöglich, das gefällte Oxydul zu waschen und zu trocknen, ohne dafs es durch den Sauerstoff der Luft, oder wenn diese auch völlig ausgeschlossen ist, durch den Sauerstoff des Wassers

höher oxydirt wird. Die Tendenz des Eisenoxyduls, sich höher zu oxydiren, ist so groſs, daſs es selbst der Kohlensäure Sauerstoff entzieht; denn wenn man Eisenspath (kohlensaures Eisenoxydul) durch schwaches Glühen zersetzt, so erhält man, nach *Döbereiner's* oft wiederholten Versuchen, Kohlensäuregas, welches mit $\frac{1}{8}$ seines Volumens Kohlenoxydgas gemengt ist, und eine attraktorische schwarze Materie, welche aus gleichen Atomen Eisenoxydul = 35 und Eisenoxyd = 26 besteht. Dieses Oxyd-Oxydul wird auch erhalten, wenn man über metallisches Eisen, welches in einer eisernen, irdenen oder porcellainen Röhre bis zum Glühen erhitzt ist, Wasserdämpfe streichen läſst. Ein ähnliches Produkt ist der Hammerschlag, welcher sich beim Glühen und nachherigen Hämmern des Stabeisens darstellt. Man hat vorgeschlagen, denselben statt des Lemery'schen Präparats medicinisch anzuwenden; doch möchte sich dazu eher das in hoher Temperatur durch Wasserdämpfe oxydirte Eisen qualificiren, weil dieses nicht nur reiner ist, sondern auch sich leichter in Säuren auflöst. Die bis jetzt gebräuchlichen Methoden der Darstellung des Eisenoxyduls und Oxyd-Oxyduls sind folgende:

1) *Darstellung*, nach *Bucholz's* Methode. Man vermenge aufs innigste 39 Gewichtstheile reines rothes Eisenoxyd mit $13\frac{1}{2}$ Gewichtstheilen reinster feingepulverter Eisenfeile, stampfe das Gemenge in einem hessischem Schmelztiegel, welcher davon ganz erfüllt wird, fest ein, bedecke es mit einem genau passenden Deckel von hessischer Tiegelmasse so, daſs solcher unmittelbar auf dem Gemenge im Tiegel selbst liegt, und lege oben auf noch ein Ziegelstück, das man unten an den Fugen mit Lehm verkittet. Dem so möglichst luftdicht verschlossenen Tiegel setze man in einen gut ziehenden Windofen, lasse das Ganze darin $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lang lebhaft roth oder schwach weiſs glühen, nehme dann den Tigel heraus (umschütte ihn zum Ueberfluſs mit Kohlenstaub, damit nicht atmosphärische Luft eindringe), lasse ihn erkalten, zerreibe hierauf den Inhalt, welcher eine zusammenhängende dunkelstahlgraue Masse darstellt, in einem Mörser von Eisen, Porphyr oder Calcedon, zum feinsten Pulver, beutele dieses und bewahre es in mehreren kleinen trocknen, mit Kork luftdicht verschlossenen Gläsern zum Gebrauche unter der Bezeichnung *Bucholz'sches Eisenoxydul*, auf.

2) *Darstellung*, nach der *Majault-Jaquin'schen* Methode. Eine beliebige Quantität rothes Eisenoxyd reibe man mit so viel Olivenöl an, daſs das Oxyd davon feucht wird und glühe die geölte Masse in einem verschlossenen Tiegel oder noch besser in einem (mehr hohen als weiten) mit einem Speckstein- oder Kreidestöpsel verschlossenen Medicinglase, welches in einem

Tiegel ſteht und mit Sand umgeben iſt, ſo lange bis die glühende Maſſe weder Rauch noch ein entzündliches Gas mehr ausgiebt. Nach dem Erkalten zerreibe man die ſchwarze Maſſe und hebe ſie auf oben angezeigte Art unter dem Namen: *Jaquin's Eiſenoxydul* oder *Ferrum oxydulatum ad normam Pharmacopoeae borusſicae* auf.

3) *Darſtellung*, nach *Lemery's* Methode. Man breite reine Eiſenfeile in möglichſt flachen Gefäſsen, am beſten in Tellern von Fayence oder Porcellan, einige Linien hoch aus, übergieſse dieſelbe mit Waſſer ſo, daſs ſie von dieſem etwa 1 Linie hoch bedeckt wird, laſſe das Ganze unter öfterem Umrühren 4 bis 6 Wochen lang an der Luft ſtehen, erſetze von Zeit zu Zeit das verdunſtete Waſſer, trenne dann das gebildete ſchwarze Oxyd-Oxydul von dem noch dabei befindlichen metalliſchen Eiſen durch Schlämmen mit Waſſer und trockne es hierauf erſt zwiſchen vielfach zuſammengelegtem Flieſspapier und zuletzt in gelinder Wärme möglichſt ſchnell aus.

Schneller erfolgt die Oxydation des Eiſens auf hydrochemiſchem Wege, wenn die Eiſenfeile mit Waſſer nur befeuchtet und locker auf einander gehäuft in einem offenen Gefäſse der Luft ausgeſetzt und ſtets mäſsig feucht erhalten wird. Die Maſſe fängt bald an, ſich zu erwärmen und der Proceſs der Oxydation geht raſch von Statten. Wenn die Temperatur der feuchten Maſſe abnimmt und zu der der Luft herabſinkt, ſo iſt der Proceſs beendigt. Das geſchlämmte und möglichſt ſchnell getrocknete Präparat wird in gut verſchloſſenen kleinen Gläſern unter dem Namen: *Lemery's Eiſenmohr* aufbewahrt.

Erklärung. Im erſten Prozeſſe oxydirt ſich der Theorie nach, das metalliſche Eiſen auf Koſten $\frac{1}{3}$ des Sauerſtoffs des Eiſenoxyds zu Oxydul und reducirt dadurch dieſes ſelbſt zu Oxydul, denn $2 FeO^{1\frac{1}{2}} + Fe = 3 FeO$. Es iſt jedoch möglich und ſogar wahrſcheinlich, daſs das Reſultat bloſs ein inniges Gemenge von Eiſenoxyd Oxydul und metalliſchem Eiſen ſey. — Im zweyten Prozeſſe wird das Eiſenoxyd durch den Waſſerſtoff und Kohlenſtoff des Oels partiell desoxydirt und dadurch in Oxydul oder Oxyd-Oxydul verwandelt. Das Produkt enthält aber immer noch eine kleine Menge Kohle und kann nicht als ein normales Präparat betrachtet werden. — Im dritten Prozeſſe wird das Eiſen gröſstentheils auf Koſten des Sauerſtoffs der Luft oxydirt: ein kleiner Theil deſſelben oxydirt ſich auf Koſten des Waſſers erſt dann, wenn das Eiſen durch die Berührung des früher entſtandenen Oxyd-Oxy-

duls positiv elektrisch geworden ist, und es entwickelt sich dann etwas Wasserstoffgas.

Eigenschaften. Das reine Eisenoxydul ist nicht in isolirter Form, sondern bloss in Verbindung mit Wasser, Säuren und Eisenoxyd genau bekannt. Demohngeachtet beschreibt man dasselbe als eine schwarze, öfters metallisch-glänzende, spröde, in sehr hoher Temperatur schmelzbare, in Wasser unlösliche, geruch- und geschmacklose Substanz, die vom Magnete gezogen wird und selbst attractorisch werden kann. — Diese Eigenschaften kommen auch dem Eisenoxyd-Oxydul zu. Das reine Eisenoxydul ist die Basis der Eisenoxydulsalze, welche sich dadurch auszeichnen, dass sie mit Kyaneisenkalium einen weissen, an der Luft dunkelblau werdenden Niederschlag bilden; Gold aus seiner Auflösung metallisch niederschlagen und von Gallustinktur nicht augenblicklich sondern erst nach einiger Zeit unter Mitwirkung der Luft blauschwarz gefärbt werden: erfolgt diese Färbung augenblicklich, so enthalten sie Eisenoxyd. Die Verbindungszahl des Oxyduls ist 35 und seine chemische Formel FeO oder $\dot{Fe}$.

Prüfung. Geiger und andere pharmaceutische Chemiker verlangen, dass das zum medicinischen Gebrauche bestimmte Eisenoxydul 1) eine rein schwarze Farbe habe, 2) dass es sich in verdünnter Salz- und Schwefelsäure ohne Gasentwickelung leicht und vollständig zu einer farblosen oder blassgrünlichen Flüssigkeit auflöse und 3) dass die (möglichst neutrale) Auflösung durch Hydrothionsäure nicht verändert (d. h. nicht weiss oder olivenschwarz gefällt) werde. Die rein schwarze Farbe kommt jedoch nur dem nach *Majault-Jaquin* bereiteten Präparate zu; der nach *Bucholz* und *Lemery's* Methode dargestellte Eisenmohr ist im fein zerriebenen Zustande grauschwarz. Die Auflösung des Eisenoxyd-Oxyduls erscheint oft grün, zuweilen sogar braungelb, wenn das Oxyd vorwaltet. Letzteres entlässt an die Hydrothionsäure ⅓ seines Sauerstoffs, wodurch dieselbe zersetzt und fein zertheilter Schwefel gefällt wird. Man muss daher, wenn diese Säure einen weissen Niederschlag veranlasst, nachsehen, ob derselbe Schwefel oder Schwefelzink sey; letzterer erfolgt nur dann, wenn das zur Bereitung des Eisenoxyduls gebrauchte Eisen messinghaltig war.

b) Eisenoxyd. *Ferrum oxydatum fuscum.*

Synonyme. Eisensafran (*Crocus martis*), *Oxydum ferricum.*

Geschichte. Das Eisenoxyd kannte, bereits im 8ten Jahrhundert, *Geber* (m. s. *Liber investigation. magister. p.* 220). *Kunkel* (s. dessen *Laborator. chemic.*) stellte dasselbe durch Glühen der Eisenfeile unter dem Zutritt der Luft dar und nannte es *adstringirenden Eisensafran* (*Croc. Mart. adstrin-*

gens). *Zwölfer* bereitete es durch Verpuffen des Eisens mit Salpeter (*Zwölfer's Eisensafran*) und *Westrumb* (s. dessen Handb. der Apothekerkunst 6te Abth. S. 251 ff.) beschrieb zuerst das jetzt gebräuchliche zweckmäſsigste Verfahren seiner Bereitung.

Vorkommen. Das Eisenoxyd findet sich überaus häufig in der Natur und zwar 1) rein als Eisenglanz und Rotheisenstein (Blutstein), 2) verbunden a) mit Wasser als Brauneisenstein, b) mit Eisenoxydul als oktoedrisches Eisenerz und Magneteisenstein, und c) mit andern Substanzen in verschiedenen Mineralien.

Darstellung. Man erhält das Eisenoxyd 1) auf pyrochemischem Wege, wenn Eisenfeile (oder Eisenoxydul) in einem Tiegel unter Zutritt der Luft so lange geglüht wird, bis sie vollkommen braunroth ist und vom Magnete nicht mehr angezogen wird, oder wenn schwefelsaure oder salpetersaure Eisensalze in einem Tiegel geglüht werden, bis alle Spuren von Säure verflüchtiget sind; 2) auf hydrochemischem Wege, wenn eine Auflösung von anderthalb Chloreisen oder schwefelsaurem Eisenoxyd mit im Ueberschuſs zugesetztem Aetzammoniak niedergeschlagen, der Niederschlag wohl ausgewaschen, getrocknet und in einem Tiegel bis zum anfangenden Glühen erhitzt wird, oder wenn man künstlich dargestelltes kohlensaures Eisenoxydul bloſs an der Luft trocknet und dann schwach glühet. Man löse zu dem Ende eine beliebige Quantität reinen, selbst bereiteten, von Kupfer- und Zinkoxyd freien, Eisenvitriol in der 20. bis 30fachen Gewichtsmenge kochenden destillirten Wassers auf und gieſse zu dieser Auflösung, unter beständigem Umrühren, so lange eine klare Auflösung von kohlensäuerlichem (einfach - kohlensaurem) Kali oder Natron, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Der Niederschlag ist kohlensaures Eisenoxydul: Man lasse denselben durch ruhiges Stehen sich setzen, trenne von ihm die überstehende Flüssigkeit (mittelst eines Glashebers) und wasche ihn so lange mit heiſsem Wasser aus, bis alle salzigen Theile entfernt sind. Man bringe ihn dann auf ein Filter und trockne ihn an der Luft. Beim Auswaschen und Trocknen zieht das Eisenoxydul aus der Luft so viel Sauerstoff an, daſs es zu Eisenoxyd wird, wobei es seine Kohlensäure entläſst und dafür Wasser aufnimmt, damit ein Hydrat bildend, welches entweder als solches theils zur Bereitung von Eisenoxydsalzen, theils als Arzneimittel unter dem (falschen) Namen: *kohlensaures Eisenoxyd* benutzt oder durch schwaches Glühen in einem Tiegel entwässert

und zum medicinifchen Gebrauche als *ferrum oxydatum fuscum* aufbewahrt wird.

Erklärung. Im erſten Prozeſſe wird das Eiſen durch den Sauerſtoff der Luft, im zweiten durch den Sauerſtoff der Salpeterſäure bis zum Maximum oxydirt; im dritten Prozeſſe wird das mit Salzſäure oder Schwefelſäure verbundene Eiſenoxyd durch das Ammoniak von der Säure getrennt, wobei Salmiak oder ſchwefelſaures Ammoniak gebildet wird. Das geſchiedene Eiſenoxyd enthält Waſſer und etwas Ammoniak, wovon es durch ſchwaches Glühen befreit wird. Im vierten Prozeſſe verbindet ſich das Alkali des kohlenſäuerlichen Salzes mit der Schwefelſäure des Eiſenvitriols zu ſchwefelſaurem Alkali, und die Kohlenſäure des erſtern mit dem Oxydul des letztern zu kohlenſaurem Eiſenoxydul, welches bei nachheriger Berührung mit der Luft, aus welcher es begierig Sauerſtoff anzieht in Kohlenſäuregas und Eiſenoxydhydrat zerfällt; denn $2\,(FeO + SO^3) + (2\,KO$ oder $NaO + CO^4) = (2\,FeO + CO^4) + 2\,(KO$ oder $NaO + SO^3)$ und $(2\,FeO + CO^4) + O = 2\,FeO^{1\frac{1}{2}} + CO^4$.

Eigenſchaften. Das künſtliche Eiſenoxyd erſcheint als ein braunrothes Pulver, welches beim Glühen vorübergehend dunkler, oft ſchwarz wird und in Weiſsglühhitze einen Theil ſeines Sauerſtoffs entläſst. Es iſt unlöslich im Waſſer, daher geſchmacklos und wird nicht vom Magnet gezogen. Es beſtehet aus 1 Atom Eiſen und $1\frac{1}{2}$ Atomen Sauerſtoff, hat daher die Zahl, 39,12 (oder vielmehr 26,8 und die Formel FeO^{1^1} oder $\dddot{Fe}$. Das Eiſenoxydhydrat iſt ein gelblichbraunes, geſchmackloſes Pulver, welches ſich in Säuren viel leichter, als das geglühte, waſſerleere Oxyd auflöſt.

Das Eiſenoxyd wird vom Waſſerſtoffgas noch unter der Glühhitze reducirt, wodurch metalliſches Eiſen in höchſt fein zertheiltem Zuſtande erhalten wird, welches wegen ſeiner höchſt feinen Zertheilung pyrophoriſch iſt, d. h. ſich an der Luft entzündet. Mit den Säuern bildet das Eiſenoxyd Salze, welche im gelöſten Zuſtande braun oder gelb von Farbe ſind und von den reinen und kohlenſauren Alkalien braungelb und vom Kyaneiſenkalium dunkelblau gefällt werden.

Prüfung. Das Eiſenoxyd und das Eiſenoxydhydrat müſſen ſich in Salzſäure ohne Aufbrauſen und ohne einen Rückſtand zu laſſen, zu einer braungelben Flüſſigkeit auflöſen; die Auflöſung darf von Chlorbaryum nicht gefällt werden; darf metalliſches Eiſen nicht verkupfern und muſs, wenn ſie mit Ammoniak, Kali oder Natron neutraliſirt worden, vom bernſteinſauren Natron vollſtändig gefällt werden, ſo daſs die von dem Niederſchlag abfiltrirte Flüſſigkeit auf Zuſatz eines

kohlenſäuerlichen Alkali weder getrübt, noch niedergeſchlagen wird.

Anwendung. Das Eiſenoxyd wird für ſich nur ſelten als Arzneimittel angewendet; man gebraucht es aber häufig als Malerfarbe, zum Poliren weicher Metalle und zur Darſtellung verſchiedener Eiſenoxydſalze. Dieſe und das Eiſenoxydhydrat ſind vortreffliche Arzneimittel, welche an medicinischer Wirkſamkeit die Eiſenoxydulſalze und das Eiſenoxydul weit übertreffen. Eine Auflöſung von Eiſenoxydhydrat im neutralen kohlenſauren Kali ſtellt *Stahl's* alkaliſche Eiſentinktur dar. Man erhält dieſelbe, wenn eine Auflöſung von ſalpeterſauerm Eiſenoxyd mit einer concentrirten Löſung von kohlenſaurem Kali ſo lange verſetzt wird, bis der anfangs entſtandene Niederſchlag wieder aufgelöſt iſt. Das Reſultat iſt eine dunkelbraunrothe Flüſſigkeit von herbem und alkaliſchen Geſchmack. Man wendet dieſe Tinktur oder auch ein bloſses Gemenge von Eiſenoxydhydrat und kohlenſaurem Kali oder Natron als Arzneimittel in ſolchen Fällen an, wo Eiſenmittel allein wegen ihrer ſtärkenden und reizenden Kraft ſchaden würden.

VIII. Sauerſtoff und Mangan.

Manganhyperoxyd. *Manganum hyperoxydatum.*

Synonyme. Braunſtein, *Manganeſium oxydatum nativum, Magneſia vitriariorum, Superoxidum manganicum.*

Geſchichte und *Vorkommen*: ſ. Mangan. Das Mangan bildet mit dem Sauerſtoffe 4 verſchiedene Oxyde, nämlich 1) ein baſiſches Oxyd = MnO oder $\dot{Mn}$, 2) ein Hyperoxydul = $MnO^{1\frac{1}{2}}$ oder $\dddot{Mn}$, 3) ein Hyperoxyd = MnO^2 oder $\ddot{Mn}$, und 4) eine Säure = $MnO^{2\frac{1}{2}}$ oder $\ddddot{Mn}$. Von dieſen Oxyden iſt nur das dritte officinell, welches den Namen Braunſtein oder Manganhyperoxyd führt und häufig im Mineralreiche vorkommt. Es dient zur Bereitung des Sauerſtoffgaſes, des Chlors, der Salznaphtha und wird hie und da auch als Arzneimittel innerlich und äuſserlich angewendet. Oft enthält es Baryt und Kalk, wovon es durch Digeſtion mit verdünnter Salpeterſäure befreit werden kann.

Eigenſchaften. Der Braunſtein kommt in zuſammengehäuften nadelförmigen Kryſtallen von dunkelſtahlgrauer Farbe und ſchwachem Metallglanz vor; er färbt ſtark ab, iſt zerreiblich und liefert beim Zerreiben ein ſchwarzgraues Pulver (das Manganhyperoxydulhydrat giebt ein braunes Pulver). Es iſt ferner geſchmacklos, unlöslich im Waſſer, in verdünnten Sauerſtoffſäuren und alkaliſchen Flüſſigkeiten. Waſſerſtoffſäuren löſen ihn in gelinder Wärme auf, wobei ein Theil derſelben durch den überſchüſſigen Sauerſtoff zerſetzt wird,

ſo daſs das Radical deſſelben frei wird. In der Glühhitze giebt er Sauerſtoffgas aus und verwandelt ſich dabei in ein Oxyd-Oxydul. Seine Verhältniſszahl iſt 44 und ſeine chemiſche Formel MnO^2 oder $\ddot{m}n$.

Prüfung. Wenn der Braunſtein kein Hyperoxydul enthält und ſonſt rein, d. h. frei von Kalk, Baryt, Kieſelſäure u. ſ. w. iſt, ſo liefern 11 Gran deſſelben (im gepulverten Zuſtande) beim Erwärmen mit einer concentrirten Auflöſung von 31½ Gr. kryſtalliſirter Oxalſäure 11 Gran (nahe 20 Cubikzoll) Kohlenſäuregas und, als Rückſtand, ein weiſses pulveriges Salz, nämlich neutrales oxalſaures Manganoxyd, denn $MnO^2 + 2\ CO^3 = CO^4 + (MnO + CO^3)$; oder bei Behandlung mit der nöthigen Menge Salzſäure in gelinder Hitze 8,85 Gran (nahe 10 Cubikzoll) Chlorgas.

IX. Sauerſtoff und Zink.

Zinkoxyd. *Zincum oxydatum.*

Synonyme. Zinkkalk (*Calx zinci*), Zinkblumen (*flores zinci*), *Lana philoſophica*, *Pompholix*, *Oxydum zincicum*.

Geſchichte. *Hellot* (ſ. *Crell's* neues chem. Archiv. Bd. 4. S. 118. 124. 135. 141.) lehrte zuerſt, im Jahre 1735, das Zinkoxyd auf pyrochemiſchem Wege durch Verbrennen des Zinkdampfes darſtellen. Die Herausgeber der *Pharmacopoea boruſſica* laſſen daſſelbe durch Glühen des künſtlicheu kohlenſäuerlichen Zinkoxydhydrats bereiten.

1) *Darſtellung:* a) *auf pyrochemiſchem Wege.* Reinen, am beſten oſtindiſchen Zink erhitze man in einem geräumigen heſſiſchen Schmelztiegel, welcher in einem gut ziehenden Windofen etwas ſchief geſtellt iſt, zwiſchen brennenden Kohlen bis zum ſtarken Hellrothglühen oder ſo ſtark, daſs der Zink anfängt, flammend zu brennen. Das Reſultat dieſes Verbrennens iſt Zinkoxyd, eine lockere oder wollige weiſse Maſſe, die zum Theil in Form leichter Flocken in die Luft ſteigt, gröſstentheils aber ſich im Tiegel anlegt und nach und nach ſo ſehr anhäuft, daſs der ſchmelzende Zink ganz damit bedeckt wird. Man nehme ſie mit einem eiſernen Spatel oder Löffel von Zeit zu Zeit heraus, damit der Zutritt der Luft nicht gehindert und das Verbrennen des Zinks nicht unterbrochen werde, und lege ſie in eine irdene Schüſſel. So fahre man fort, den Zink bei gleichförmig ſtarkem Feuer brennend zu erhalten und das dadurch gebildete Oxyd wegzunehmen und zu ſammeln, bis aller Zink verbrannt iſt. Das ſämmtlich erhaltene Zinkoxyd trenne man von den mechaniſch beigemengten

Zinktheilchen durch Schlämmen, d. h. man reibe es in einem Serpentinmörser zu wiederholten Malen mit einer hinreichenden Menge reinen Wassers ab, gieſse die dadurch entstehende milchige Flüssigkeit von den zu Boden liegenden schwerern Theilen ab, lasse sie durch ein feines Haarsieb laufen und verfahre auf diese Art mit dem Rückstande so lange, als sich aus demselben noch weiter Oxyd auf- und abschlämmen läſst. Man lasse dann das Oxyd aus der Flüssigkeit durch Ruhe sich absetzen, trenne es von dieser, trockne es auf Flieſspapier und bewahre es in gut verschlossenen Gläsern, vor dem Zutritte der atmosphärischen Kohlensäure geschützt, auf.

b) *auf hydrochemischem Wege.* Man löse eine beliebige Quantität des *reinsten* schwefelsauren Zinkoxyds in der 16- bis 20 fachen Gewichtsmenge reinen Wassers auf und setze zu der Flüssigkeit nach und nach, unter beständigem Umrühren, eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Natron oder Kali so lange, als noch ein (weiſser) Niederschlag erfolgt. 143 Gewichtstheile krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd fordern zur vollständigen Zersetzung 144 Gewichtstheile krystallisirtes einfach-kohlensaures Natron oder 70 Gewichttsheile wasserfreies einfach-kohlensaures Kali. Man lasse den Niederschlag sich setzen, gieſse die darüber stehende Flüssigkeit ab und wasche ihn so oft mit warmem Wasser aus, bis er von allen adhärirenden Salztheilen vollkommen befreit ist, d. h. bis das Waschwasser von Barytauflösung nicht mehr getrübt wird. Dann gebe man ihn auf ein Filter, lasse die letzten Antheile des Waschwassers abtröpfeln und trockene ihn entweder an der Luft, oder auf einem geheizten Ofen. Der Niederschlag besteht aus halb-kohlensaurem Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat: man glühe denselben in einem bedeckten Schmelztiegel bei gelindem Feuer so lange, bis eine ans der Mitte des Tiegels genommene Probe nicht mehr mit Säuren aufbrauset, und hebe dann das Präparat zum Gebrauche auf. *Hermann* schlägt vor, beim Fällen des schwefelsauren Zinkoxyds einen kleinen Ueberschuſs von kohlensaurem Natron anzuwenden, um das anfangs mit niederfallende basische schwefelsaure Zinkoxyd zu zerlegen. Aber nach *Greve* bildet sich dann ein schwerauflösliches kohlensäuerliches Zinkoxyd-Natron, welches jedoch beim Glühen zersetzt wird, so daſs man nachher das Natron mit Wasser ausziehen kann.

Enthält das schwefelsaure Zinkoxyd etwas Eisen, so muss es vor der Füllung durch Hitze entwässert und mit $\frac{1}{12}$ Salpeter einige Zeit schwach geglüht werden, wodurch das Eisen oxydirt und ausgeschieden wird, so dass es beim Auflösen der geglühten Salzmasse unaufgelöst zurückbleibt.

Erklärung. Der Zink verwandelt sich bei heller Rothglühhitze in Dampf; kommt dieser mit der Luft in Berührung, so zieht er aus derselben rasch den Sauerstoff an, entzündet sich und verbrennt, wie alle gasförmigen brennbaren Stoffe, flammend zu Zinkoxyd. Das intensive Licht, welches sich dabei entwickelt, ist das Resultat des Weissglühens, in welches das im Augenblicke seiner Entstehung sich verdichtende Zinkoxyd durch die hohe Temperatur versetzt wird. — Im zweiten Prozesse verbindet sich das Alkali des einfach-kohlensauren Salzes mit der Schwefelsäure des Zinksalzes; das dadurch frei werdende Zinkoxyd nimmt $\frac{5}{8}$ der Kohlensäure, welche an das Alkali gebunden war und gleichzeitig eine Menge Wasser auf, in der genau so viel Sauerstoff wie in der aufgenommenen Kohlensäure enthalten ist, so dass eine Art Doppelsalz — ein kohlen-zinksaures Zinkoxydhydrat — entsteht, welches als ein weisses Pulver niederfällt und beim Glühen seine Kohlensäure und sein Wasser entlässt. $16\,(ZnO + SO^3) + 8\,(2\,NaO + CO^4) + x\,Aq. = 3\,(4\,ZnO + CO^4) + 4\,(ZnO + 3\,HO) + 5\,CO^4$.

Eigenschaften. Das Zinkoxyd erscheint als ein weisses, leichtes Pulver, welches beim Erhitzen gelb und beim Erkalten wieder weiss wird. Es ist im Wasser unauflöslich, daher auch geschmacklos, löset sich aber leicht in den meisten Säuren auf und wird aus seiner Auflösung durch reine, kohlensaure, phosphorsaure und eisenblausaure Alkalien, so wie auch durch Hydrothionsäure, wenn die Auflösung keine freie Säure enthält, w e i s s gefällt. Es besteht aus gleichen Atomen Zink und Sauerstoff; seine Verhältnisszahl ist daher 40,25 und seine chemische Formel ZnO oder $\dot{Zn}$.

Prüfung. Wenn das Zinkoxyd die angeführten Eigenschaften besitzt; wenn es sich in verdünnter Schwefelsäure *ohne Brausen* und *vollständig* zu einer wasserklaren Flüssigkeit auflöst, die von Hydrothionsäure *nicht farbig*, sondern (im neutralen Zustande) *weiss* gefällt wird und beim Vermischen mit Aetzkalilauge einen weissen Niederschlag (Zinkoxydhydrat) giebt, der in überschüssig zugesetzter Aetzlauge sich wieder auflöset, und wenn eine Auflösung des Zinkoxyds in Salpeter- oder Salzsäure von Barytsolution nicht getrübt oder niedergeschlagen wird, so ist das Zinkoxyd als rein zu betrachten. Das im Handel vorkommende Oxyd ist öfters noch kohlensäurehaltig und mit regulinischem Zink, Bleioxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd und Eisenoxyd

verunreinigt und sogar zuweilen mit Kreide oder Magnesia verfälscht.

Anwendung. Das Zinkoxyd wird häufig als Arzneimittel innerlich und äusserlich angewendet. Auch einige Sauerstoffsalze desselben werden als Heilmittel gebraucht.

X. Sauerstoff und Kadmium.

Kadmiumoxyd. *Cadmium oxydatum.*

Dieses Oxyd (CdO oder $\dot{C}d$ = 64) ist nicht officinell: sollte es von einem Arzte verschrieben werden, so kann es, wie das Zinkoxyd, entweder auf pyrochemischem Wege durch Verbrennen des Kadmiums oder auf hydrochemischem Wege durch Fällen eines in Wasser gelösten Kadmiumsalzes dargestellt werden (s. Kadmium, dessen Darstellung und Eigenschaften).

XI. Sauerstoff und Zinn.

Zinnoxyd. *Stannum oxydatum.*

Das Zinn verbindet sich mit dem Sauerstoff in 2 Verhältnissen und bildet damit ein Oxydul SnO oder $\dot{S}n$ und ein Oxyd SnO^2 oder $\ddot{S}n$. Keine dieser Verbindungen ist officinell. Die erstere, das *stannum oxydulatum* oder *oxydum stannosum*, erhält man am leichtesten, wenn man eine Auflösung vom ersten Chlorzinn mit einer Auflösung von Sauerkleesalz vermischt, den dadurch gebildeten Niederschlag, welcher oxalsaures Zinnoxydul ist, mit Wasser auswäscht, trocknet und dann in einer mit einer Gasleitungsröhre versehenen Glaskugel bei gelindem Feuer so lange erhitzt, als noch Gas (Kohlensäure- und Kohlenoxydgas) entwickelt wird. Der Rückstand, eine graugrüne lockere Pulvermasse, ist Zinnoxydul. Das Zinnoxyd, *stannum oxydatum* oder *oxydum stannicum*, entsteht, wenn Zinn im geschabten oder gefeilten Zustande mit 6—8 Theilen mäſsig starker Salpetersäure übergossen und so lange damit in Berührung erhalten wird, bis durch die bald eintretende lebhafte Reaction das Zinn in eine weisse pulverige Masse verwandelt ist. Diese Masse ist Zinnoxydhydrat; sie wird mit heissem Wasser ausgewaschen und entweder bloss getrocknet und als Zinnoxydhydrat benutzt, oder nach dem Trocknen schwach geglüht und als reines Zinnoxyd aufbewahrt.

XII. Sauerstoff und Kupfer.

Kupferoxyd. *Cuprum oxydatum.*

Das Kupfer hat 2 Oxydationsstufen: ein *Oxydul*, *Cuprum oxydulatum* (CuO oder $\dot{C}u$ = 72) und ein *Oxyd*, *Cuprum oxydatum* oder *Oxydum cupricum* (CuO^2 oder $\ddot{C}u$ = 80).

Letzteres bildet die Grundlage der Kupferfalze und wird erhalten, wenn fein zertheiltes Kupfer in einem offenen Tiegel unter beftändigem Umrühren geglüht, dann zerrieben, wieder geglüht und auf diefe Art fo oft behandelt wird, bis es in ein bräunlich - fchwarzes Pulver verwandelt ift. Aus den Auflöfungen der Kupferfalze kann es durch Aetzalkalien (und Kalkwaffer) als ein Hydrat von blauer Farbe gefällt werden. Ift nicht officinell.

XIII. Sauerftoff und Antimon. Antimonoxyde.

Das Antimon verbindet fich mit dem Sauerftoff in 3 verfchiedenen Verhältniffen und bildet damit ein Oxyd, welches von bafifcher und faurer Natur ift und zwei Säuren, nämlich antimonige Säure und Antimonfäure. Diefe 3 Verbindungen find officinell.

a) Antimonoxyd. *Stibium oxydatum.*

Synonyme. Spiefsglanz- oder Antimonoxydul, *Antimonium oxydulatum*, Spiefsglanz - oder Antimonkalk; *ftibium oxydatum, luteo-album, flores feu nix antimoni.*

Gefchichte. Ein dem Antimonoxyd ähnliches Präparat, die Spiefsglanzafche, foll fchon in dem erften Jahrhunderte nach Ch. G. bekannt gewefen feyn. Beftimmt fprechen von demfelben *Aetius* im 6ten und *Geber* im 8ten Jahrhunderte (f. *Liber inveftigationum* S. 220). Eine glasartige Verbindung von Antimonoxyd und Schwefelantimon, *Spiefsglanzglas* (*Vitrum antimonii*), und ein anderes analoges Präparat, den *Metall-* oder *Spiefsglanzfafran* (*Crocus antimonii*) lehrte *Bafilius Valentinus* (f. deffen *Currus triumphalis antimonii* 1636. p. 53. u. 93) bereiten. Das reine Antimonoxyd wurde zuerft 1802 von *Prouft* (f. *Journal de physique* 1802. T. 45. p. 325—344) aus dem Algarothpulver und dann auch durch Schmelzen der antimonigen Säure mit metallifchem Antimon dargeftellt. *Bucholz* und Andere bereiteten daffelbe nachher durch Behandlung des Antimons mit Salpeterfäure oder Schwefelfäure und Zerfetzung der dadurch gebildeten Antimonoxydfalze mit Waffer.

Vorkommen und Bildung. Das Antimonoxyd findet fich in der Natur 1) rein als Antimonblüthe und 2) verbunden mit 2 Atomen Schwefelantimon als Rothfpiefsglanzerz. Es entfteht 1) beim glühenden Verbrennen des Antimons, 2) bei Behandlung deffelben mit oxydirenden Säuren, 3) beim Vermifchen des erften oder einfachen Chlorantimons mit Waffer und 4) beim Glühen der antimonigen oder Antimonfäure mit metallifchem Antimon.

Darftellung. Es giebt verfchiedene Methoden der Darftellung des Antimonoxyds. Die ältefte derfelben, welche jedoch nicht das befte Präparat liefert, beftehet darin, dafs gepulvertes Schwefelantimon in einer

unglasurten irdenen Schale oder Pfanne unter beständigem Umrühren mit einem porzellanen oder auch eisernen Spatel bei gelindem Feuer so lange geröstet wird, bis aller Schwefel zu schwefeliger Säure verbrannt und das Antimon in ein grau-weissliches Oxyd verwandelt ist. Dieses Oxyd, *Spiessglanzasche* genannt, wird dann mit $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{16}$ seines Gewichts gepulvertem Schwefelantimon genau gemengt und das Gemenge in einem hessischen Schmelztiegel bei nach und nach verstärktem Kohlenfeuer bis zum Schmelzen erhitzt. Die geschmolzene Masse wird hierauf auf ein Metallblech ausgegossen und als verglastes Antimonoxyd (Spiessglanzglas) ganz oder pulverisirt zum Gebrauche aufbewahrt.

Ein reineres Präparat gewinnt man, wenn man 4 Theile *stibium oxydatum album* (*Antimonium diaphoreticum ablutum*), welches durch Behandlung mit Schwefelsäure von allem Kali befreiet worden, mit 3 Theilen gepülvertem chemisch-reinen Antimon innig vermengt, das Gemenge in einem hessischen Tiegel fest einstampft, diesen bedeckt, dann nach und nach erwärmt und hierauf $\frac{1}{2}$ Stunde lang bis zum lebhaften Rothglühen erhitzt. Die Masse kommt bald in Fluss, worin sie unter öfterem Umrühren mit einem Pfeifenstiele etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang erhalten und dann dem Erkalten überlassen wird. Die geschmolzene Masse wird hierauf von dem überschüssigen Antimon, welches den untern Raum des Tiegels einnimmt, getrennt, auf's Feinste zerrieben und zum Gebrauche aufgehoben.

Soll das Antimonoxyd sich leicht in Säuren und sauern Salzen, z. B. Weinstein auflösen, so muss man es entweder nach der von *Bucholz* empfohlnen und von den Herausgebern der neuen Preuss. Pharmacopöe vorgeschriebenen Methode, oder nach der Methode *Proust's* auf hydrochemischem Wege darstellen.

Die erste dieser Methoden bestehet darin, dass man 4 Unzen fein gepulvertes reines (arsenik- und eisenfreies) Antimon in einem Glaskolben mit 8 Unzen mässig starker Salpetersäure und 32 Unzen destillirten Wassers in Berührung setzt und das Ganze, unter öfterm Umschütteln in einer Temperatur von 60 — 70° Cels. so lange stehen läst, bis alles Antimon oxydirt, d. h. in eine weisse pulverige Masse verwandelt ist. Diese Masse ist basisches salpetersaures Antimonoxyd, welches von der überstehenden Flüssigkeit (die etwas saures

salpetersaures Antimonoxyd und salpetersaures Ammoniak enthält) getrennt, mehrere Male erst mit kaltem und dann mit heissem Wasser ausgewaschen, hierauf mit Wasser, welches etwa eine halbe Unze halbkohlensaures Natron aufgelöst enthält, $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht und endlich mit Wasser vollkommen ausgesüsst und getrocknet wird.

Nach Proust's Methode wird *Algarothpulver* — eine Verbindung von Antimonoxyd mit einfachem Chlorantimon — mit dem vierten Theil seines Gewichts halbkohlensauren Natrons und der 8- bis 12fachen Gewichtsmenge Wasser in einem Glaskolben einige Stunden lang digerirt, dann von der salzigen Flüssigkeit getrennt, zu wiederholten Malen oder so lange mit Wasser ausgewaschen, bis dieses nicht mehr salzig und alkalisch reagirt. und hierauf getrocknet.

Erklärung. Beim Rösten des Schwefelantimons unter dem Zutritte der Luft werden die Bestandtheile desselben oxydirt: der Schwefel verwandelt sich in schwefelige Säure, welche entweicht, und das Antimon in Antimonoxyd und antimonige Säure. Letztere wird bei nachherigem Schmelzen mit Schwefelantimon partiell desoxydirt und in Antimonoxyd verwandelt, welches sich mit dem nicht oxydirten Theil des Schwefelantimons zu einer hyacinthrothen, glasartigen Masse verbindet. — Im zweiten Prozesse wird das *stibium oxydatum album*, welches aus Antimonsäure und antimoniger Säure besteht, durch das Antimon zu Antimonoxyd reducirt und ein groser Theil des Antimons selbst in Oxyd verwandelt. — Im dritten Prozesse wird das Antimon theils durch den Sauerstoff der Salpetersäure, theils durch den Sauerstoff des Wassers oxydirt. Wasserstoff und Stickstoff, welche dabei frei werden, verbinden sich im Entwickelungsmomente mit einander zu Ammoniak, welches von der noch vorhandenen Salpetersäure aufgenommen wird, während gleichzeitig ein kleiner Theil derselben sich mit dem Antimonoxyd zu einem basischen Salze verbiudet, was nachher durch Behandlung mit Wasser und kohlensaurem Alkali vollständig zersetzt wird. — Im vierten Prozesse zieht das Alkalimetall des halb-kohlensauren Alkalis das Chlor des mit Antimonoxyd verbundenen Chlorantimons an und giebt dafür seinen Sauerstoff an das Antimon des letzteren ab, wodurch Chloralkalimetall und Antimonoxyd gebildet werden, und die Kohlensäure entweicht, weil sie von dem Antimonoxyd, welches von amphoterer, d. h. basischer und saurer Natur ist, nicht angegangen wird.

Eigenschaften. Das auf hydrochemischem Wege dargestellte Antimonoxyd erscheint als ein graulichweisses, geschmackloses Pulver, welches beim Erhitzen gelb wird und bei anfangender Glühhitze zu einer gel-

ben Flüſſigkeit ſchmilzt, die beim Erkalten zu einer perlgrauen, ſtrahlig-kryſtalliniſchen Maſſe erſtarrt. In noch höherer Temperatur verwandelt ſich das Antimonoxyd in Dampf, welcher ſich zu weiſsen, glänzenden, nadelförmigen Kryſtallen verdichtet. Beim Erhitzen unter dem Zutritte der Luft oxydirt es ſich zu antimoniger Säure. Es löſet ſich leicht in Eſſigſäure und in concentrirter Salzſäure, und, bei Gegenwart von Waſſer, auch im Weinſtein auf und wird aus ſeiner Auflöſung durch Hydrothionſäure orangefarben zu Kermes niedergeſchlagen. Es beſteht aus 1 Atom Antimon und $1\frac{1}{2}$ Atomen Sauerſtoff. Seine Verbindungszahl iſt daher 76,5, und ſeine chemiſche Formel $SbO^{1\frac{1}{2}}$ oder $\dddot{\text{-Sb}}$.

Prüfung. Das Antimonoxyd muſs beim Erhitzen in einer Glasröhre leicht ſchmelzen, ohne dabei Chlorantimon auszugeben, und ſich in concentrirter Salzſäure leicht zu einer klaren Flüſſigkeit auflöſen, welche durch Waſſer weiſs und durch Hydrothionſäure orangeroth gefällt wird. Auf fremdartige Beimiſchungen wird es wie das Antimon geprüft.

Anwendung. Das Antimonoxyd wirkt brechenerregend und wird zur Bereitung des Brechweinſteins, des Brechweins und zuweilen auch zur Darſtellung des Mineralkermes angewendet.

b) Antimonige Säure und Antimonſäure.

Acidum ſtibioſum et ſtibicum.

Synonyme. Weiſses Spieſsglanzoxyd, weiſser oder ſchweiſstreibender Spieſsglanzkalk. *Stibium oxydatum album, Calx antimonii, Antimonium diaphoreticum.*

Geſchichte, Bildung und *Eigenſchaften* der Antimonſäuren. Die antimonige Säure und Antimonſäure wurden erſt in neuerer Zeit (1811) und zwar von *Berzelius* (ſ. *Annal. de Chimie T.* 86. *p.* 239.) iſolirt dargeſtellt, näher unterſucht und als acide Oxyde erkannt. Die antimonige Säure, welche SbO^2 oder $\ddot{Sb}$ iſt, entſteht, wenn Antimonoxyd durch Röſten unter dem Zutritte der Luft höher oxydirt oder Antimonſäure durch ſtarkes Glühen partiell desoxydirt wird. Die Antimonſäure, welche $SbO^{2\frac{1}{2}}$ oder $\overset{::}{\text{-Sb}}$ iſt, bildet ſich 1) beim Verpuffen des Antimons mit überſchüſſigem Salpeter, 2) beim Erhitzen des ſalpeterſauren Antimonoxyds bis zur Entfernung aller Säure, und 3) beim Vermiſchen des Antimonſuperchlorids mit Waſſer: ſie tritt im letzten Falle als ein Hydrat auf, welches ehemals als Arzneimittel gebraucht und *Materia perlata* oder *Bezoardicum minerale* genannt wurde. Beide Säuren ſind pulverförmig, unſchmelzbar, unauflöslich in Waſſer und geſchmacklos. Die antimonige Säure iſt weiſs und wird beim Erhitzen vorübergehend

gelb. Die Antimonſäure hat eine ſtrohgelbe Farbe und wird beim Erhitzen vorübergehend dunkelgelbroth. Das Antimonſäurehydrat iſt ein zartes, weiſses, geſchmackloſes Pulver, welches unauflöslich in Waſſer iſt, Lackmus röthet und in gelinder Hitze ſein Waſſer entläſst. Ein Gemeng von antimoniger Säure und Antimonſäure, verbunden entweder mit Kali oder, ſtatt deſſen, mit Waſſer, ſtellt das ſchon von *Baſilius Valentinus* gekannte pharmaceutiſch-chemiſche Präparat dar, welches früher *Antimonium diaphoreticum* genannt wurde und von den Herausgebern der neuern preuſs. Pharmacopöe den Namen: *Stibium oxydatum album* erhalten hat.

Darſtellung. Ehemals bereitete man das genannte Präparat auf die Art, daſs man 2 Theile gepulvertes Schwefelantimon mit 5 Theilen reinen Salpeter vermengte und das Gemenge verpuffen lieſs, indem man es nach und nach in kleinen Portionen, von etwa 1 oder 2 Loth am Gewicht, in einen glühenden heſſiſchen Schmelztiegel eintrug und die verpuffte Maſſe noch ½ Stunde lang glühte. Das Product wurde dann mit einem eiſernen Löffel aus dem Tiegel genommen und entweder nach dem Erkalten in gut verſtopften Gläſern unter dem Namen: *Antimonium diaphoreticum non ablutum*, zum mediciniſchen Gebrauche aufbewahrt, oder noch heiſs in kochendes deſtillirtes Waſſer getragen, zu wiederholten Malen mit heiſsem Waſſer ausgewaſchen, geſchlämmt, getrocknet und als *Antimonium diaphoreticum ablutum ſ. elotum* aufgehoben.

Die neue pr. Pharmacopöe ſchreibt vor, ſtatt des Schwefelantimons, metalliſches Antimon anzuwenden. Nach dieſer Vorſchrift wird ein Theil gepulvertes käufliches Antimon mit zwei und ein Viertel Theilen gereinigten Salpeters vermengt, das Gemenge nach und nach in kleinen Portionen in einen weiten glühenden Tiegel eingetragen, die Maſſe nach geendigter Verpuffung eine halbe Stunde lang geglüht, dann mit einem eiſernen Löffel herausgenommen, noch heiſs in deſtillirtes Waſſer getragen und das Ganze mit ſoviel verdünnter Schwefelſäure vermiſcht, bis dieſe ein wenig vorwaltet, worauf das ſich bald zu Boden ſetzende Präparat von der überſtehenden ſalzigſäuerlichen Flüſſigkeit getrennt, mit vielem Waſſer ausgeſüſst, getrocknet und zu einem feinen Pulver zerrieben wird.

Bei Ausführung des Verpuffungsprozeſſes benehme man ſich geſchickt und vorſichtig: man erhalte den Tiegel während des Verpuffens ſtark glühend, laſſe keinen Kohlenſtaub in denſelben fallen, halte die zu ver-

puffende Maſſe vom Feuer möglichſt entfernt und ſehe darauf, daſs am Löffel oder Spatel, womit die Maſſe in den Tiegel getragen wird, nicht Funken oder glühende Theile der verpufften Maſſe hängen bleiben, wodurch das noch zu verpuffende Gemenge zur gröſsten Gefahr des Arbeiters auf einmal entzündet werden könnte. Ferner ſtoſse man den während des Verpuffens am obern Theile des Tiegels ſich anſetzenden kryſtalliniſchen Anflug, welcher Antimonoxyd iſt, von Zeit zu Zeit mit einem Spatel ſorgfältig ab und vermiſche denſelben mit der glühenden Maſſe, damit er höher oxydirt werde und dem Präparat nicht brechenerregende Eigenſchaften mittheile. Endlich erhitze man die verpuffte Maſſe beim Glühen nicht zu ſtark, damit ſie nicht in Fluſs komme; denn durch das Schmelzen derſelben würde neutrales antimonſaures Kali gebildet und dieſes nachher beim Auswaſchen mit Waſſer gröſstentheils aufgelöſt werden. Verfährt man jedoch nach der von der pr. Pharmacopöe gegebenen Vorſchrift, ſo ſchadet das Schmelzen nicht, weil das aufgelöſte antimonſaure Kali durch die vorgeſchriebene Behandlung mit Schwefelſäure zerſetzt und die Antimonſäure entweder als ſaures antimonſaures Kali, oder als Hydrat aus der Flüſſigkeit niedergeſchlagen wird.

Verlangt man, das das *ſtibium oxydatum album* ganz aus Antimonſäurehydrat beſteht, was es vielleicht ſeyn ſoll, ſo löſe man Antimon in concentrirtem Königswaſſer auf, erhitze die Auflöſung bis zum lebhaften Sieden und ſo lange, als ſich rothe Dämpfe entwickeln, ſchlage dann dieſelbe mit Waſſer nieder, waſche den Niederſchlag mit Waſſer aus und trockne denſelben auf Flieſspapier an warmer Luft.

Erklärung. Das Antimon oxydirt ſich auf Koſten des Sauerſtoffs der Salpeterſäure des Salpeters zu antimoniger Säure und Antimonſäure, wenn es mit letzterem vermengt einer hohen Temperatur ausgeſetzt wird. Die gebildeten Antimonſäuren nehmen gleichzeitig Kali des zerſetzten Salpeters auf, und es entſtehet daher ein Gemenge von antimonigſaurem und antimonſaurem Kali, welches bei Behandlung mit Waſſer in ein baſiſches und ein ſaures Salz zerfällt; erſteres löſet ſich auf und letzteres bleibt unaufgelöſt zurück. Wird das Gemenge, auſser mit Waſſer, gleichzeitig mit Schwefelſäure behandelt, ſo wird auch das aufgelöſte baſiſche Salz zu ſaurem Salze niedergeſchlagen und das geſammte Product beſtehet (nach einer von *Franz Doebereiner* ausgeführten Unterſuchung des nach der neuen pr. Pharmacopöe dargeſtellten Präparats) aus ſaurem antimonigſauren und ſaurem antimonſauren Kali.

Eigenſchaften. Das *ſtibium oxydatum album* iſt ein weiſses, geruch- und geſchmackloſes Pulver, welches ſich weder in Waſſer, noch in verdünnten Säuren, wohl aber in concentrirter Salzſäure und nach *Geiger* (ſ. d. Handb. d. Pharmac. 3te Aufl. S. 432 ff.) auch in Weinſtein auflöſet. Aus ſeiner Auflöſung in Salzſäure wird es durch Waſſer weiſs zu Hydrat, und durch Hydrothionſäure orangefarben zu Goldſchwefel niedergeſchlagen.

Prüfung. Das *ſtibium oxydatum album* darf von Hydrothion-Schwefelammonium nicht gefärbt und von kochender verdünnter Eſſigſäure nicht aufgelöſt werden: veranlaſst dieſe ein Aufbrauſen, ſo enthält das Präparat vielleicht entweder Kreide, oder Bleiweiſs, und die Auflöſung muſs dann mit Oxalſäure auf Kalk und mit Hydrothionſäure auf Bleioxyd geprüft werden. Auch darf es mit Kohle in einer Glasröhre erhitzt keinen knoblauchartigen Geruch und keinen Sublimat von Arſenik ausgeben und kochendem deſtillirten Waſſer keine ſalzigen Theile mittheilen.

XIV. Sauerſtoff und Wismuth.

Wismuthoxyd. *Bismuthum oxydatum.*

Synonyme. *Oxydum bismuthicum*, Wismuthkalk, *Calx marcaſitae.*

Bildung. Das Wismuth verbindet ſich mit dem Sauerſtoff zu einem gelben, in der Rothglühhitze ſchmelzbaren Oxyde von amphoterer Natur, welches aus 71 Metall und 8 Sauerſtoff zuſammengeſetzt, alſo BiO oder $\dot{B}i$ iſt und die Zahl 79 hat. Dieſes Oxyd bildet ſich 1) beim Verbrennen des bis zum Weiſsglühen erhitzten Wismuths an der Luft und 2) bei Behandlung des Wismuths mit Salpeterſäure. Es iſt nicht officinell: ſollte es verlangt werden, ſo kann es am ſchnellſten durch Glühen des Wismuthweiſses in einem Tiegel dargeſtellt werden.

XV. Sauerſtoff und Arſenik.

Arſenige Säure und Arſenikſäure. *Acidum arſenicoſum et arſenicicum.*

Das Arſenik verbindet ſich mit dem Sauerſtoff in 2 verſchiedenen Verhältniſſen und bildet damit 2 ſaure Oxyde, wovon nur das erſte, die arſenige Säure, officinell iſt. Dieſe Säure, bekannt unter dem Namen *weiſser Arſenik*, wird im Groſsen beim Röſten arſenikhaltiger Erze (des arſenicirten Kobalts) in Oefen, welche mit langen gekrümmten Rauch- oder ſogenannten Giftfängen verſehen ſind, gewonnen und

durch Sublimation gereinigt. Sie kommt im Handel entweder als ein zartes weiſses Pulver (*Giftmehl*, *Arſenikblumen* oder *Hüttenrauch* genannt), oder in geſchmolzenen glas- (oder da ſie mit der Zeit ihre Durchſichtigkeit verliert) weiſsen porcellanartigen Maſſen vor. Sie zeichnet ſich dadurch aus, daſs ſie 1) in luſtdicht verſchloſſenen Gefäſsen bei einer Temperatur, die noch nicht bis zum Glühen geht, zu einem durchſichtigen Glaſe von 3,70 ſpec. Gewichte ſchmilzt, in offenen Gefäſsen aber bei anfangender ſchwacher Glühhitze ſich verflüchtigt und als weiſses Pulver ſublimirt; daſs ſie 2) auf glühenden Kohlen ſchnell reducirt und im Momente ihrer Reduktion in einen ſtinkenden, knoblauchartig riechenden Dampf verwandelt wird; daſs ſie 3) vom Waſſer, jedoch nur ſchwer und langſam, aufgelöſt und aus ihrer Auflöſung durch Kalkwaſſer weiſs zu arſenigſaurem Kalke, durch Hydrothionſäure gelb zu gelbem Schwefelarſenik und durch ſchwefelſaures Kupferoxyd - Ammoniak gelbgrün zu Scheeleſchem Grün niedergeſchlagen wird, und daſs ſie endlich 4) beim Erhitzen mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes Kohlenpulver in einer am einen Ende zugeſchmolzenen Glasröhre, total desoxydirt und in metalliſches Arſenik verwandelt wird, welches ſich zu einer ſpiegelglänzenden dunkelmetalliſchen Maſſe ſublimirt. — Was die Auflöslichkeit der arſenigen Säure in Waſſer betrifft, ſo giebt *Bucholz* an, daſs 1 Theil derſelben bei + 10° Cels. 66,5, bei + 18° C. 50, bei + 60° C 22 und bei + 100° C. $12\frac{1}{3}$ Theile Waſſer zur Auflöſung erfordere, womit auch die Angaben von *Fiſcher* einigermaſsen übereinſtimmen. *Giubourt* (ſ. *Geiger's* Magazin für Pharmacie Bd. 15. S. 121.) will gefunden haben, daſs die undurchſichtig gewordene Säure im Ganzen auflöslicher, als die durchſichtige ſey. — Die arſenige Säure reagirt nicht auf Lackmuspapier, aber ſie verbindet ſich mit allen baſiſchen Oxyden zu arſenigſauren Salzen, die ſich dadurch auszeichnen, daſs ſie mit Kohlenpulver und etwas Borſäure gemengt, beim Erhitzen metalliſches Arſenik ausgeben. Sie iſt aus 1 Atom Arſenik (= 37,6) und $1\frac{1}{2}$ Atom Sauerſtoff zuſammengeſetzt; ihr (einfaches) Atomengewicht iſt daher 49,6 und ihre chemiſche Formel $AsO^{1\frac{1}{2}}$ oder $\dddot{As}$. Wird die arſenige Säure mit ſalzſäurehaltiger Salpeterſäure gekocht und die Auflöſung bis zur Trockne abgedampft, ſo erfolgt Arſenikſäure, eine milchweiſse, an der Luft zerflieſsende, ätzendſaure Subſtanz, welche $AsO^{2\frac{1}{2}}$ oder $\overset{.::}{As}$ (= 57,6 iſt. — Die pulverförmige arſenige Säure kommt oft mit Gyps oder Schwerſpath verfälſcht vor — eine Verfälſchung, die ſich leicht offenbart, wenn die arſenige Säure der Sublimation unterworfen wird, wo dieſe Subſtanzen zurückbleiben.

XVI. Sauerſtoff und Blei.

Bleioxyde. *Plumbum oxydatum.*

Das Blei hat 3 wohlbekannte Oxydationsſtufen: das Bleioxyd, das Bleihyperoxydul und das Bleihyperoxyd. Die 2

ersten dieser Oxyde werden zwar zu verschiedenen pharmaceutischen Präparaten angewendet, aber von dem pharmaceutischen Chemiker selbst nicht dargestellt, weil sie im Grossen, d. h. fabrikmäsig bereitet werden.

a) Bleioxyd, *Plumbum oxydatum citrinum.*

Synonyme. Bleikalk, Massicot, *Oxydum plumbicum.* Im halbverglasten Zustande: Glätte, *Lythargyrum.*

Geschichte u. Gewinnung. Das gelbe Bleioxyd kannte schon *Basil. Valentinus*, und noch früher ist die Glätte bekannt gewesen. Man erhält das Bleioxyd, wenn Blei unter dem Zutritt der Luft so lange geschmolzen und schwach geglüht wird, bis es sich ganz erst in ein graues Pulver, *Bleiasche* (*Cinis Plumbi*) genannt, und zuletzt in gelbes Oxyd verwandelt hat. Auch gewinnt man dasselbe, wenn kohlensaures oder, noch besser, basisches salpetersaures Blei im Feuer, d. h. durch schwaches Glühen im Tiegel, zersetzt wird. Die Glätte wird im Grossen beim Abtreiben des silber- und goldhaltigen Bleis als Nebendrodukt gewonnen und heisst darum *Silber-* oder *Goldglätte.*

Eigenschaften. Das Bleioxyd ist ein schweres, gelbes, geschmackloses Pulver, welches beim Reiben rothgelb und beim Erhitzen vorübergehend bräunlichroth wird und im verstärkten Feuer zu einer röthlichen, zum Theil gelblichweissen, glänzenden, schuppigen, leicht zerreiblichen Masse (Glätte) schmilzt. Es löset im Schmelzen Kieselerde (des Tiegels) auf und verwandelt sich in ein schweres, honiggelbes Glas (Bleiglas.)

Das Bleioxyd löset sich, jedoch nur in geringer Menge, in reinem, aber nicht in gewöhnlichem Quell- oder Flusswasser auf. Die Auflösung reagirt schwach alkalisch und wird durch Hydrothionsäure geschwärzt. Auch in alkalischen Flüssigkeiten und selbst in Kalkwasser ist es auflöslich (mit letzterm bildet es eine Flüssigkeit, welche man anwendet, um Haare schwarz zu färben.) Es ist ausgezeichnet basisch, löset sich in Essigsäure und verdünnter Salpetersäure vollständig auf, verbindet sich mit allen Säuren und bildet damit Salze, welche auf der Kohle vor dem Löthrohr mit kohlensaurem Natron geschmolzen, metallisches Blei ausgeben, von Hydrothionsäure braunschwarz und von Jodalkalimetallen pomeranzengelb gefärbt werden. Es bestehet aus 1 Atom Blei und 1 Atom Sauerstoff; sein Atomgewicht ist daher 111,5 und seine chemische Formel PbO oder $\dot{P}b$.

Prüfung. Das als Glätte vorkommende Bleioxyd ist wohl keiner Verfälschung unterworfen, enthält aber etwas Eisen- und Kupferoxyd, zuweilen etwas Silber und fast immer mehr oder weniger Kieselsäure. Diese fremdartigen Stoffe, welche auf die bei der Prüfung des Bleis angegebene Art ausgemittelt werden können, schaden seiner Anwendung zu Pflastern und Bleisalzen nicht. Es zieht an der Luft Kohlensäure an und erhält dadurch, je älter es wird, immer mehr die Eigenschaft, mit Säuren aufzubrausen. Durch schwaches Glühen kann es von aller Kohlensäure befreiet werden.

b) Bleihyperoxydul. *Plumbum hyperoxydulatum.*

Synonyme. Rothes Bleioxyd, Mennige, *Minium, Superoxydum plumbosum.*

Geschichte und Darstellung. Die Mennige wurde wahrscheinlich von einem Alchemisten entdeckt: ihre Bereitung kannte man schon in der ersten Hälfte des 13ten Jahrhunderts (s. *Albert de Bollstaedt de Alchemia Bd.* 21.) Um sie zu erhalten, wird feingeriebenes und geschlämmtes Bleioxyd in eigenen Oefen bis zum Rothglühen erhitzt, worauf man die Züge des Ofens schliesst und das Bleioxyd, mit dem Ofen, möglichst langsam erkalten läfst. Beim Abkühlen tritt dann eine Temperatur ein, bei welcher sich das Bleioxyd auf Kosten der Luft höher oxydirt und in Mennige verwandelt; und diese Temperatur muss darum möglichst lange erhalten werden, damit die ganze Quantität des eingelegten Bleioxyds in Mennige übergehe. — Auch wird Mennige gebildet, wenn man gelbes Bleioxyd mit etwas chlorsaurem Kali vermengt und das Gemenge bis zur Zersetzung des letztern erhitzt.

Eigenschaften. Die Mennige erscheint als ein schweres, scharlachrothes Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend dunkler wird, in der Glühhitze aber Sauerstoffgas ausgiebt und gelbes Bleioxyd zurückläfst. Sie ist geschmacklos, unlöslich in Wasser, vollkommen aber auflöslich in concentrirter Essigsäure, damit eine farblose Flüssigkeit bildend, die beim Erwärmen und auch beim Verdünnen mit Wasser zersetzt wird und (braunes) Bleihyperoxyd fallen läfst. Verdünnte Essigsäure und andere Säuren, z. B. Salpetersäure, verwandeln sie augenblicklich in Bleioxyd, welches sich in der Säure auflöst und in Bleihyperoxyd, welches unaufgelöst zurückbleibt. Sie ist zusammengesetzt aus 1 Atom Blei und $1\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff, hat also die Zahl 115,5 und die chemische Formel $PbO^{1\frac{1}{2}}$ oder $\dddot{Pb}$.

Prüfung. Man behauptet, die Mennige würde zuweilen mit rothem Bolus, Ziegelsteinmehl und rothem Eisenoxyd

verfälscht. Hat man Ursache, eine solche Verfälschung zu vermuthen, so übergiesse man eine kleine Quantität (etwa 10 Gran) der verdächtigen Mennige mit der doppelten oder dreifachen Gewichtsmenge concentrirter Essigsäure und schüttele das Ganze einige Minuten lang, ohne es zu erwärmen: verwandelt die Mennige sich bei dieser Behandlung in ein farbloses Salz, oder löset sie sich gleich vollständig zu einer farblosen Flüssigkeit auf, so ist sie rein; bleibt sie aber röthlich, oder hinterläfst sie einen rothfarbigen Rückstand, der auch bei einem Ueberschusse von Essigsäure nicht verschwindet, so kann man sie als mit einer der genannten Substanzen verfälscht betrachten. Oder man erhitze die zu prüfende Mennige mit überschüssiger Salzsäure, wodurch sie ganz desoxydirt und in Chlorblei verwandelt wird, und übergiesse dann das Ganze mit der 50fachen Menge kochenden Wassers: löset sich alles zu einer klaren farblosen Flüssigkeit auf, so ist die Mennige frei von Bolus und Ziegelmehl; erscheint aber die Auflösung gelb, und wird dieselbe von Kyaneisen-Kalium blau gefällt, so enthält sie Eisenoxyd. Die meiste Mennige wird aus Glätte bereitet und enthält daher alle diejenigen fremdartigen Stoffe, welche sich in dieser befinden.

c) Bleihyperoxyd. *Plumbum hyperoxydatum.*

Synonyme. Braunes oder flohfarbenes Bleioxyd, *Superoxydum plumbicum.*

Geschichte und Eigenschaften. Dieses Oxyd wurde 1777 von *Scheele* entdeckt. Man erhält es, wie bereits angezeigt worden, bei Behandlung der Mennige mit Salpetersäure oder kochender Essigsäure, wo es als ein braunes Pulver unaufgelöst zurückbleibt. Man reinigt es durch Waschen mit kochendem Wasser, und trocknet es dann. Es ist geschmacklos, zerfällt in der Glühhitze in Sauerstoffgas und gelbes Bleioxyd, oxydirt und entzündet den Schwefel, wenn es mit diesem stark gerieben wird, verwandelt die schweflige Säure, die es rasch absorbirt, in Schwefelsäure, welche sich mit seiner basischen Grundlage, dem Bleioxyde, zu schwefelsaurem Bleioxyd verbindet (denn $PbO^2 + SO^2 = PbO + SO^3$) und zersetzt, wie das Manganhyperoxyd, die Wasserstoffsäuren. Es besteht aus 1 Atom Blei und 2 Atomen Sauerstoff, ist also PbO^2 oder $\ddot{P}b = 119{,}5$.

Erklärung. Wenn das Blei unter dem Zutritte der Luft erhitzt wird, so zieht es aus derselben Sauerstoffgas an und verwandelt sich zuerst in Bleiasche, welche eine Verbindung von Blei mit Bleioxyd ist, dann, durch Aufnahme von mehr Sauerstoff, in gelbes Bleioxyd und endlich in Mennige, die als eine salzartige Verbindung von Bleioxyd mit Bleihyperoxyd, als $PbO + PbO^2$ betrachtet werden kann. Kommt die Menge mit einer Sauerstoffsäure in Berührung, so zerfällt sie in gelbes Bleioxyd, welches sich mit der Säure verbindet und in Bleihyperoxyd, welches, da es in Sauerstoffsäuren unauflöslich ist, zurückbleibt.

XVII. Sauerſtoff und Queckſilber.

Queckſilberoxyde. *Hydrargyrum oxydatum.*

Das Queckſilber bildet mit dem Sauerſtoff 2 Oxyde, nämlich ein Oxydul, welches ſchwarz (oder vielmehr dunkelolivenfarben) erſcheint, und ein Oxyd, welches roth iſt. Ehemals nahm man auch ein graues und ein gelbes Oxyd an, man erkannte aber nachher erſteres als bloſses fein zertheiltes metalliſches Queckſilber und letzteres als eine Verbindung des rothen Oxyds mit Waſſer.

a) Queckſilberoxydul. *Hydrargyrum oxydulatum.*

Synonyme. Schwarzes Queckſilberoxyd, *Oxydum hydrargyroſum*, *Mercurius ſolubilis.*

Geſchichte. Das Queckſilberoxydul wird häufig als Arzneimittel, jedoch ſelten rein, ſondern immer mit anderer Materie verbunden angewendet. *Saunder* (ſ. Sammlung auserleſener Abhandlungen z. Gebr. f. prakt. Aerzte B. 3. St. 3. 1776) ſtellte daſſelbe zuerſt dar, indem er 1 Theil Calomel mit 2 Theilen kohlenſauren Ammoniaks und etwas Waſſer mehrere Stunden lang zuſammenrieb, die dadurch erhaltene ſchwarzgrüne Maſſe mit Waſſer auswuſch und dann trocknete. Dieſes Präparat, welches den Namen *Mercurius praecipitatus Saunderi* führt, beſteht aus Queckſilberoxydul, Calomel und Salmiak. Später verbeſſerte man die Bereitung deſſelben dadurch, daſs man 1 Theil Calomel mit 4 Theilen concentrirter Aetzammoniakflüſſigkeit mehrere Stunden lang ſchüttelnd bewegen lieſs. Dieſes und ein analoges Präparat, der *Mercurius cinereus Blackii*, welches durch Präcipitation einer Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul mit kohlenſaurem Ammoniak gewonnen wurde, werden jetzt nicht mehr gebraucht.

Das zweckmäſsigſte Verfahren, ein reines Queckſilberoxydul darzuſtellen, hat *Moscati* (ſ. Hartm. Keil's medic. chirurg. Zeitung 1797. Nr. 56. S. 15) angegeben: nach demſelben wird höchſt fein zerriebenes oder auf naſſem Wege bereitetes Calomel mit überſchüſſiger ſtarker Aetzkalilauge mehrere Stunden lang anhaltend gerieben, das dadurch gebildete Oxydul mit Waſſer ausgewaſchen und bei gewöhnlicher Temperatur im Schatten getrocknet. (Ein Ueberſchuſs von Aetzkalilauge, welche dem Calomel auf einmal zugeſetzt werden muſs, verhindert nach *Donovan's* Beobachtung [ſ. (*Schweiggers* Journal für Chemie Bd. 28. S. 259 u. ſ. w.] das Zerfallen eines Theiles des gebildeten Oxyduls in Queckſilber und Oxyd.) Dieſes Präparat, ſonſt *Mercurius praecipitatus Moscati* genannt, führt mit Recht den Namen *Hydrargyrum oxydulatum purum*, denn es enthält nach *Franz Doebereiner* keine Spur von einer fremdartigen Materie. Die Herausgeber der neuen preuſsiſchen Pharmacopöe (ſ. Anhang zu derſelben S. 33) laſſen es aber nicht aus Calomel, ſondern aus ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul darſtellen.

Von einem andern Präparate, welches zuerst *Hahnemann* im Jahr 1786 dargestellt und auflösliches Quecksilber (*Mercurius solubilis*) genannt hat, soll beim salpetersauren Quecksilberoxydul gehandelt werden.

Darstellung. Man erhält das Quecksilberoxydul am reinsten nach *Moscati's* und *Donovan's* Methode, welche darin besteht, dafs man 1 Theil feingeriebenes Calomel (Quecksilberchlorür) mit einer kalten Auflösung von 1½ bis 2 Theilen Kalihydrat auf einmal übergiefst und mehrere Stunden lang damit ununterbrochen reibt, worauf die Masse wiederholt mit kaltem destillirten Wasser ausgewaschen und das gebildete Oxydul auf Fliefspapier an einem dunkeln Orte und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird.

Nach der preufsischen Pharmacopöe soll eine frisch bereitete Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul von 1,10 bis 1,11 spec. Gew. (nämlich der *Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati*) mit einem Ueberschusse von Aetzkalilauge vermischt und der dadurch erfolgende Niederschlag von Quecksilberoxydul auf einem Filter mit warmem destillirten Wasser ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet werden. Bei Befolgung dieser Methode hat man darauf zu sehen, 1) dafs die Quecksilberauflösung rein von Oxyd sey; 2) dafs dieselbe keine salpetrige Säure enthalte, und 3) dafs die Kaliauflösung in grofsem Ueberschufs angewendet und mit der Quecksilberauflösung auf einmal vermischt werde.

Erklärung. Kommt Calomel, eine Verbindung von 1 Atom Quecksilber und 1 Atom Chlor, mit Kaliauflösung in Berührung, so wird in Folge der grofsen Affinität des Kaliums zum Chlor durch doppelte Wahlverwandtschaft Chlorkalium und Quecksilberoxydul gebildet, denn $HgCh + KO = HgO + KCh$. Ein Ueberschufs von Kali verhindert das Entstehen von Quecksilberoxydchlorür, welches immer gebildet wird, wenn alkalische Substanzen in geringer und nur nach und nach vermehrter Menge auf das Calomel einwirken.

Im zweiten Processe entzieht das Kali dem Quecksilbersalze die Salpetersäure, wodurch das Oxydul in Freiheit gesetzt wird. Enthält die Quecksilberauflösung aufser Oxydul auch Oxyd, so wird dieses mit jenem gleichzeitig gefällt und man erhält ein unreines Präparat. Ist in demselben salpetrige Säure enthalten, so bildet sich auf Zusatz von Kali salpetrigsaures Kali, welches einen Theil des gefällten Oxyduls zu Quecksilber reducirt: und wird das Kali nicht in Ueberschufs angewendet, so entsteht basisches salpetersaures Quecksilberoxydul, welches sich dem Oxydul beimengt.

Eigenſchaften. Das Queckſilberoxydul erſcheint als ein ſchweres, grau- oder vielmehr olivenſchwarzes, geſchmackloſes, und im Waſſer unauflösliches Pulver, welches im Sonnenlichte und bei der Temperatur des kochenden Waſſers in Queckſilber und Oxyd, und, bei höherer Temperatur, in Queckſilber und Sauerſtoffgas zerfällt. Es beſtehet aus gleichen Atomen Queckſilber und Sauerſtoff, hat alſo die Zahl 209 und die chemiſche Formel HgO oder $\dot{Hg}$.

Prüfung. Es muſs ſich in verdünnter Salpeterſäure ohne Brauſen und vollſtändig auflöſen: die Auflöſung muſs durch Kochſalz vollkommen gefällt werden. Wird die durch einen Ueberſchuſs von Kochſalz gefällte Flüſſigkeit auf Zuſatz von Kaliauflöſung gelb gefärbt oder niedergeſchlagen, ſo enthält das Oxydul Oxyd.

Anwendung. Das Queckſilberoxydul wird für ſich, jedoch nicht häufig, als Arzneimittel angewendet. Verbunden mit Säuren bildet es die Queckſilberoxydulſalze, wovon mehrere als Arzneimittel im Gebrauche ſind, und mit ſalpeterſaurem Ammoniak vereinigt, ſtellt es das *Hahnemannſche* auflösliche Queckſilber dar.

b) Rothes Queckſilberoxyd. *Hydrargyrum oxydatum rubrum.*

Synonyme. Rother Queckſilberpräcipitat (*Mercurius praecipitatus ruber.*) *Oxydum hydrargyricum.*

Geſchichte. Dieſes Oxyd iſt wahrſcheinlich von einem Alchymiſten entdeckt worden, denn es ſoll ſchon im 8ten Jahrhundert bekannt geweſen ſeyn. Man weiſs aber nicht, auf welchem Wege und bei welcher Gelegenheit es zuerſt erhalten worden. Bereits im 13ten Jahrhundert führte *Lull* in ſeinem 16ten Experimente (ſ. *Mangeti bibliotheca chemica p.* 835.) die Bereitung dieſes Oxyds durch Zerſetzung des ſalpeterſauren Queckſilbers in hoher Temperatur als eine bekannte Sache an, und im 17ten Jahrhundert erwähnte *Boyle* die Darſtellung deſſelben durch bloſses Erhitzen des Queckſilbers beim Zutritt der Luft ohne Salpeterſäure als eine bekannte Erfahrung. Man gab ſich in der Folge viele Mühe, beide Bereitungsarten zu verbeſſern und dieſes gelang für die erſte derſelben im Jahr 1799 dem thätigen *Van Mons* (ſ. *Scheerer's* Journ. f. Chemie B. 2. S. 742.). Dieſer bewieſs nämlich, daſs bei der gewöhnlichen Bereitungsart des rothen Oxyds aus dem Queckſilberſalpeter eine ſehr groſse Menge Salpeterſäure unbenutzt verloren gehe, und daſs dieſelbe zur Oxydation einer gröſseren Menge Queckſilbers verwendet werden könne. *Fiſcher* (ſ. *Scheerer's* Journ. d. Chemie B. 8. S. 54.) beſtätigte dieſe Erfahrung und mittelte ein Verfahren aus, bei welchem die Hälfte der Salpeterſäure erſpart wird. Im Jahr 1811 endlich machte *Brugna-*

telli (ſ. *Schweigger's* Journal f. Chem. u. Phyſ. B. V. S 288) bekannt, daſs das Queckſilberoxyd auch auf hydrochemiſchem Wege, nämlich durch Behandlung des baſiſchen ſalpeterſauren Queckſilberoxyds mit kochendem Waſſer erhalten werden könne. *Doebereiner* prüſte dieſe Angabe und beſtätigte dieſelbe, fand aber das Verfahren ſelbſt nicht ökonomiſch, glaubte jedoch, daſs es einer Verbeſſerung fähig ſey und empfahl dieſe den pharmaceutiſchen Chemikern. Zum arzneilichen Gebrauche iſt gewiſs das nach *Brugnatellis* Methode gewonnene Oxyd dem auf pyrochemiſchem Wege bereiteten vorzuziehen.

Darſtellung. Die Oxydation des Queckſilbers durch den Sauerſtoff der Luft iſt ein ſehr langwieriger Proceſs und wird auf folgende Art bewirkt. Man giebt in eine langhalſige Phiole mit flachem Boden ſo viel Queckſilber, daſs dieſer einige Linien hoch damit bedeckt wird, zieht den Hals der Phiole zu einer engen Röhre aus, oder verlängert denſelben durch eine aufgeſetzte Barometerröhre, ſtellt dann die Phiole in ein Sandbad und heitzt dieſes Tag und Nacht mehrere Monate lang ſo ſtark, daſs das Queckſilber ununterbrochen gelinde ſiedet. Daſſelbe zieht bei dieſer Temperatur nach und nach Sauerſtoff aus der Luft an, und verwandelt ſich allmälig in ein dunkles rubinrothes Pulver oder vielmehr in ſehr kleine Kryſtalle von dunkelrother Farbe, welche Queckſilberoxyd ſind. Das auf dieſe Art erhaltene Oxyd wurde ſonſt *Mercurius praecipitatus per ſe* genannt.

Jetzt bereitet man das Queckſilberoxyd mit Hülfe von Salpeterſäure nach der *Van Mons - Fiſcherſchen* Methode auf folgende Art: Eine beliebige Menge *reines* Queckſilber wird in einem Mixturglaſe oder Kolben durch Salpeterſäure in der Siedhitze aufgelöſt und zu dem Ende ſo viel Salpeterſäure in kleinen Portionen hinzugeſetzt, bis alles Queckſilber aufgelöſt iſt. 2 Theile Queckſilber erfordern gewöhnlich nicht mehr als 3 Theile Salpeterſäure von 1,200 bis 1,250 ſpec. Gewicht. Die Auflöſung wird hierauf in einer Porcellanſchale (oder in einem andern dichten, wohl glaſurten irdenen Gefäſse) bis zur Trockne verdampft und das erhaltene trockne Salz mit ſoviel reguliniſchem Queckſilber, als in der Säure aufgelöſt worden, mit einem porcellanen oder gläſernen Piſtill bis zu ſeinem Verſchwinden gerieben und das Gemenge, wenn es nöthig iſt, von Zeit zu Zeit mit etwas reinem Waſſer befeuchtet. Die homogene Maſſe trock-

net man an einem mäſsig warmen Orte, giebt ſie hierauf in eine geräumige, bis zu $\frac{2}{3}$ damit gefüllt werdende Retorte, legt die Vorlage vor und ſetzt nun das Gemenge, wenn es zuvor behutſam mäſsig durchwärmt worden war, einer ſchnell ſteigenden Hitze aus. In einigen Minuten bei einer kleinen Menge, bei einer Salzmaſſe von mehreren Pfunden aber in einer halben bis ganzen Stunde, wird ſich Entwikkelung von rothen Dämpfen der ſalpetrigen Säure und von Sauerſtoffgas zu erkennen geben, und die ganze Maſſe wird eine weiſsgraue Farbe annehmen, die ſchnell ins Dunkelbraunrothe übergeht. Iſt der richtige Punkt der Erhitzung getroffen und dieſe lange fortgeſetzt worden, bis ſich keine rothen oder gelben Dämpfe von ſalpetriger Säure mehr bilden, ſondern vielmehr reines Sauerſtoffgas auftritt, welches letzteres durch Entflammung eines in die Oeffnung des Retortenhalſes gehaltenen glimmenden Holzſpans oder Papiers leicht zu entdecken iſt, ſo wird man als Reſultat der Arbeit am Boden der Retorte das rothe Queckſilberoxyd finden, welches noch heiſs dunkelbraunroth, beim Erkalten aber lichtroth und als ein feines Pulver erſcheint. Zugleich wird man in dem Retortenhalſe und auch an den Wänden der Vorlage einen Sublimat von ſalpeterſaurem Queckſilber mit Ueberſchuſs von Oxyd, oft ſehr verſchieden, gelblich, weiſsröthlich, grau u. ſ. w. gefärbt finden, der wieder durchs Erhitzen auf rothes Queckſilberoxyd benutzt werden kann. (Dieſer Sublimat enthält auch Queckſilberchlorid, wenn die zur Auflöſung benutzte Säure ſalzſäurehaltig war. In der Vorlage wird ſich eine bisweilen gelblich, bisweilen blaulich gefärbte Flüſſigkeit von ſalpetrigſaurer Salpeterſäure, die etwas ſalpeterſaures Queckſilberoxyd enthält, vorfinden; auch kann zwiſchen dem Sublimate und ſelbſt in der Flüſſigkeit etwas reguliniſches Queckſilber vorgefunden werden, wenn nämlich die Erhitzung bis zur Zerlegung von etwas Queckſilberoxyd fortgeſetzt worden war. Sollte das Oxyd in der Retorte noch nicht die gehörige feurige Röthe haben, ſo kann dieſe durch ein nochmaliges, vorhin angezeigtes, nur kurze Zeit bis zur Entwickelung von etwas Sauerſtoffgas fortgeſetztes, ſchnell ſteigendes Erhitzen in der vorigen Retorte herbeigeführt werden.

Will man das Queckſilberoxyd als ein glänzendes in Schuppen kryſtalliſirtes Pulver, wie es in Holland bereitet wird, erhalten, ſo erreicht man dieſen Zweck nach *Berzelius*, wenn man das trockne *kryſtalliſirte* ſalpeterſaure Queckſilberoxydſalz in einen Tiegel legt, der zwiſchen vorher angebrannten Kohlen ſo geſtellt wird, daſs der geringe Luftzug nur ein ſchwaches Feuer während des Verbrennens der Kohle geſtattet, Je langſamer die Erhitzung vor ſich geht, um ſo beſſer wird das Anſehen des Präparats und es iſt dabei nöthig, daſs ſich die Hitze an der Oberfläche des Tiegels nicht zu der Stärke erhöht, daſs das Oxyd reducirt wird. In einem bedeckten Platintiegel gelingt dieſe Operation am beſten. Das auf dieſe und die vorhergehende Art bereitete Oxyd muſs mit Waſſer ausgekocht werden, damit jede Spur von unzerſetzt zurückgebliebener Salpeterſäure daraus entfernt werde.

Will man das Queckſilberoxyd nach *Brugnatelli's* Methode darſtellen, ſo übergieſse man feingeriebenes ſalpeterſaures Queckſilberoxyd mit 3 Theilen kochendem Regenwaſſer. Das Queckſilberſalz zerfällt dadurch in ein ſaures Salz, welches ſich in Waſſer löſet und in ein überbaſiſches, welches als eine weiſse unauflösliche Subſtanz zurückbleibt. Dieſes baſiſche Salz trenne man von der überſtehenden ſauren Salzauflöſung und übergieſse es jetzt mit 12 bis 20 Theilen kochenden Waſſers, wo es faſt augenblicklich eine Scharlachfarbe annehmen und ſich in Oxyd verwandeln wird. Man wiederhole das Aufgieſsen von kochendem Waſſer ſo lange, bis es aus dem Oxyde nichts mehr in ſich aufnimmt und dann trockne man das Oxyd auf Flieſspapier an einem warmen dunkeln Orte. Die ſaure Queckſilberauflöſung kann durch Behandlung mit metalliſchem Queckſilber bei einer Temperatur, bei welcher das Waſſer derſelben nach und nach verdampft in ſalpeterſaures Queckſilberoxydul verwandelt und als ſolches zu Calomel oder einem andern Präparate benutzt werden.

Erklärung. Das Queckſilber wird in hoher Temperatur, wenn es anfängt zu verdampfen, poſitiv elektriſch, zieht dann nach und nach Sauerſtoff aus der Luft an und verwandelt ſich in Oxyd. — Wird ſalpeterſaures Queckſilberoxyd mit metalliſchem Queckſilber zuſammengerieben, ſo entſteht durch Theilung des Sauerſtoffes ſalpeterſaures Queckſilberoxydul. Wird dann letzteres erhitzt, ſo oxydirt ſich das Oxydul auf Koſten der mit ihm verbundenen Salpeter-

ſäure zu Oxyd, wodurch letztere theils zu ſalpetriger Säure, theils zu Salpetergas reducirt und in dieſem partiell desoxydirten Zuſtande durch die Thätigkeit der Wärme verflüchtigt wird. — Das durch kochendes Waſſer bewirkte Zerfallen des ſalpeterſauren Queckſilberoxyds in ſaures ſalpeterſaures Queckſilberoxyd und reines Oxyd iſt eine anomale Erſcheinung, welche (da das Queckſilberoxyd nicht von ſaurer, ſondern von baſiſcher Natur iſt) nicht erklärt werden kann.

Eigenſchaften. Das Queckſilberoxyd erſcheint entweder als ein gelbrothes und glanzloſes, oder als ein ſcharlachrothes, glänzendes, in Schuppen kryſtalliſirtes Pulver von 11,074 ſpec. Gewicht. Es wird beim Erhitzen dunkelroth, faſt ſchwarz, beim Erkalten aber wieder hellroth. Wird es bis zum anfangenden Glühen erhitzt, ſo zerfällt es in ſeine Beſtandtheile, in Queckſilber und Sauerſtoffgas: leicht verbrennliche Körper, z. B. Schwefel, Zinn, Zink, Antimon u. ſ. w. entzünden ſich daher oft mit heftiger Verpuffung, wenn ſie mit ihm erhitzt werden. Es löſet ſich nicht im Waſſer, iſt daher geſchmacklos, erregt jedoch, wenn es einige Zeit auf der Zunge erhalten wird, einen eigenthümlichen, herben, metalliſchen Geſchmack. In Salpeterſäure, Salzſäure und Eſſigſäure löſet es ſich leicht auf und bildet damit farbloſe Salze, welche giftig ſind, weil das Oxyd ſelbſt giftig wirkt, und metalliſches Kupfer verqueckſilbern. Es beſteht aus 1 Atom Queckſilber und 2 Atomen Sauerſtoff, iſt daher HgO^2 oder $\ddot{H}g = 217$.

Prüfung. Das im Handel vorkommende rothe Queckſilberoxyd iſt zuweilen mit Mennige oder Ziegelmehl verfälſcht. Man entdeckt dieſe Verfälſchung leicht durch Erhitzen des Oxyds auf Kohle vor dem Löthrohr, wo die Mennige als reducirtes Blei in kleinen metalliſchen Körnern unverändert zurückbleibt, während das Queckſilberoxyd zerſetzt und verflüchtigt wird. Das reine Oxyd verflüchtigt ſich beim Erhitzen ganz und löſet ſich in Salpeterſäure ohne Brauſen und vollſtändig auf; bleibt bei einem Ueberſchuſſe von Säure ein braun- oder hellrother Rückſtand, ſo iſt es mit einer der genannten Subſtanzen verfälſcht.

XVIII. Sauerſtoff und Silber.

Silberoxyd. *Argentum oxydatum.*

Synonyme. Silberkalk (*Calx lunae*), *Oxydum argenticum.*

Vom Silber ſind 2 Oxydationsſtufen, ein Oxyd und ein Hyperoxyd bekannt. Das Silberoxyd wird erhalten, wenn

die Auflöſung von Silber in Salpeterſäure mit einer wäſſerigen Auflöſung von Kali-, Natron- oder Kalkhydrat gefällt, der Niederſchlag wohl ausgewaſchen und im Schatten getrocknet wird. Es iſt pulverförmig und hat eine graubraune oder bräunlicholivengrüne Farbe. Es giebt im Sonnenlicht Sauerſtoffgas aus und wird ſchwarz, und in hoher Temperatur zerfällt es ganz in Sauerſtoffgas und metalliſches Silber. Es reagirt nach *Fiſcher* (ſ. *Kaſtner's* Archiv Bd. 9. S. 356.) alkaliſch und löſet ſich in geringer Menge im Waſſer auf. Mit Aetzammoniak verbindet es ſich zu einem, wegen ſeiner heftigen explodirenden Eigenſchaft, höchſt gefährlichen Präparate, *Berthollet's Knallſilber* genannt. Seine Verbindungszahl iſt 116 und ſein chemiſche Formel AgO oder $\dot{A}g$. — Das reine Silberoxyd iſt nicht officinell, wohl aber die Verbindung deſſelben mit Salpeterſäure. — Das Silberhyperoxyd wird gebildet, wenn die voltaiſche Säule durch eine ſchwache Silberauflöſung geſchloſſen wird. Es tritt am poſitiven Leiter in langen nadelförmigen, metalliſch glänzenden Kryſtallen auf, während am negativen Leiter gleichzeitig metalliſches Silber erſcheint.

XIX. Sauerſtoff und Gold.

Goldoxyd. *Aurum oxydatum.*

Synonyme. Oxydum auricum.

Geſchichte. Man kennt vom Golde 2 Oxydationsſtufen, ein Oxydul und ein Oxyd. Erſteres wurde vor 18 Jahren von *Berzelius* (ſ. *Schweigger's* Journal f. Chemie u. ſ. w. B. 7. S. 43) entdeckt, letzteres iſt aber ſchon ſeit längerer Zeit bekannt und am genaueſten im vorigen Jahrhundert von *Marggraf* (ſ. d. chym. Schriften. Th. 1.) und in neueſter Zeit von *Pelletier* d. j. (ſ. *Annal. de Chim. et Phys. T. XV.* überſ. in *Schweigger's* Journ. f. Chemie (neue Reihe) Bd. 1. Heft 3 u. *Trommsdorff's* neues Journ. für Pharm. B. 5. St. 2.) unterſucht worden.

Darſtellung. Das beſte Verfahren, das Goldoxyd zu erhalten, beſteht nach *Pelletier* darin: eine Auflöſung von Goldchlorid mit einem Ueberſchuſſe von reiner (gebrannter) Magneſia zu erwärmen und den Niederſchlag, welcher aus Goldoxyd und Magneſia beſteht, mit verdünnter Salpeterſäure zu behandeln, wodurch die Magneſia aufgelöſt wird, während das Goldoxyd, welches in keiner Sauerſtoffſäure auflöslich iſt, als Hydrat zurückbleibt. Man löſe 100 Gewichtstheile trocknes Goldchlorid in 1000 Theilen deſtillirtem Waſſer auf, ſetze zu der Auflöſung 30 Theile reine Magneſia und erwärme das Ganze mehrere Stunden lang faſt bis zum Sieden. Man trenne dann den gelben Niederſchlag von der überſtehenden Flüſſigkeit,

waſche denſelben einige Male mit deſtillirtem Waſſer aus und digerire ihn hierauf an einem dunkeln Orte mit 200 Theilen reiner verdünnter Salpeterſäure (von etwa 1,18 ſpec. Gew.). Nach einer Stunde vermiſche man das Ganze mit vielem Waſſer, bringe Alles auf ein Filter und waſche das auf dieſem zurückbleibende Goldoxyd ſo lange mit Waſſer aus, bis es nicht mehr ſauer reagirt. Man ſchlage dann das Filter in vielfach zuſammengelegtes Flieſspapier, damit der gröſste Theil der Feuchtigkeit entfernt werde, gebe das Goldoxyd auf ein Uhrglas und trockne es auf dieſem an einem dunkeln, mäſsig warmen Orte, wo weder Dämpfe von Ammoniak (die ſich in jedem bewohnten Zimmer befinden), noch brennbare Gasarten vorhanden ſind, oder noch beſſer in *Bonsdorff's* Verdunſtungsapparate (ſ. *Poggendorff's* Annalen d. Phyſ. B. 15. S. 604. und *Geiger's* Magazin f. Pharm. 1829. Decemberheft S. 256) aus. Das trockne Goldoxyd wird in einem mit ſchwarzem Papier überzogenen Glaſe zum Gebrauche aufbewahrt.

Erklärung. Die Bildung des Goldoxyds in dem beſchriebenen Proceſſe wird durch die Formel $AuCh^3 + 3\,MgO = AuO^3 + 3\,MgCh$ als der Erfolg einer doppelten Wahlverwandſchaft, bedingt durch den Umſtand, daſs das Chlor ſtärker von dem Magnium der Magneſia, als von dem Golde angezogen und dieſes dadurch gleichſam gezwungen wird, ſich mit dem Sauerſtoff des letztern zu verbinden, erklärt. Statt der Magneſia kann auch Zinkoxyd oder Kalihydrat, letzteres jedoch *nicht* im Ueberſchuſſe angewendet werden.

Eigenſchaften. Das Goldoxyd iſt als Hydrat eine kaſtanienbraune, im Bruche glaſige Maſſe, im waſſerfreien Zuſtand aber (in welchem es erhalten wird, wenn es nach der Fällung, ſtatt mit verdünnter, mit concentrirter Salpeterſäure behandelt wird) braunſchwarz und pulverig. Es zerſetzt ſich am Lichte und in der Wärme, iſt im Waſſer und in den Sauerſtoffſäuren unauflöslich, auflöslich aber in den Waſſerſtoffſäuren und verbindet ſich mit den Sauerſtoffbaſen, d. h. mit den Alkalien und alkaliſchen Erden, zu ſalzartigen Subſtanzen, welche goldſaure Salze (Aurata) genannt werden. Mit dem Ammoniak bildet es das Knallgold ($= H^3N + AuO^3$). Es beſteht aus 89,23 Gold und 10,77 Sauerſtoff und hat als Säure die Formel AuO^3 oder $\dddot{Au}$ und die Zahl 222,9. Das Goldoxydul iſt AuO oder $\dot{Au}$.

Prüfung. Wenn das Goldoxyd rein ist, so löset es sich in Salzsäure vollständig zu Chlorgold auf, ohne metallisches Gold oder Chlorsilber zurückzulassen. In schwacher Hitze muſs es, ohne zu verpuffen, in Sauerstoffgas und metallisches Gold zerfallen; geschieht die Zersetzung mit Verpuffung, so enthält es Ammoniak. Salpetersäure darf aus dem Goldoxyd nichts in sich aufnehmen.

Anwendung. Man wendet das Goldoxyd in neuerer Zeit als Arzneimittel innerlich an und pflegt es mit Amylon vermengt zu geben. Da das Goldoxyd von saurer Natur ist und von allen organischen Substanzen reducirt wird, so sollte man es lieber mit Magnesia vermengt nehmen lassen.

XX. Sauerstoff und Platin.

a) Platinoxyd. *Platinum oxydatum.*

Das Platin verbindet sich mit dem Sauerstoff in 2 Verhältnissen und bildet damit ein Oxydul PtO und ein Oxyd PtO^2. Beide Verbindungen sind amphoterisch, d. h. sauer und basisch, und es ist daher schwer, sie rein darzustellen. Keine derselben ist officinell.

b) Platinkohle, Platinschwarz, Platinmohr (*Platinatrum*).

Ein Platinsuboxydul existirt nicht. Das dafür gehaltene schwarze Platinpräparat, welches *Edmund Davy* (s. *Tilloch's Philosophical Magazin.* Nov. 1820. p. 330 und *Schweigger's* Journ. für Chem. Bd. 31. S. 341) bei der Zersetzung des schwefelsauren Platinoxyds durch Alkohol erhielt, ist nach *Liebig's* Untersuchung (s. *Poggendorff's* Annal. Bd 17. S 101 ff.) höchst fein zertheiltes metallisches Platin und heiſst jetzt *Platinschwarz, Platinmohr* oder *Platinkohle.*

Darstellung. Die beste Methode, den Platinmohr darzustellen, ist die von *Edmund Davy* angegebene, welche darin besteht, daſs man eine Auflösung von Platin in Königswasser (Platin - Chlorid) mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefel-Ammonium niederschlägt, den Niederschlag, welcher Schwefel-Platin ist, nach gehörigem Auswaschen mit Wasser durch Kochen mit rauchender Salpetersäure in einer geräumigen Retorte, an deren Hals eine Vorlage mit etwas Wasserlose angelegt ist, um die auftretende salpetrige Säure zu condensiren, in schwefelsaures Platinoxyd verwandelt, dieses dann, wenn alle Salpetersäure durch fortgesetztes Erhitzen abgedampft ist, in 4 bis 6 Theilen Wasser auflöst, die braune Auflösung mit ihrem

gleichen Volumen Alkohol vermiſcht und das Ganze einige Minuten lang kocht, wo dann der Platinmohr als eine feinpulverige Subſtanz ausgeſchieden wird. Man trennt denſelben mittelſt eines Filters von der ſauern alkoholigen Flüſſigkeit, kocht ihn einigemal mit Waſſer aus, bis dieſes nicht mehr ſauer reagirt und trocknet ihn bei der Temperatur des ſiedenden Waſſers. Soll er ganz rein ſeyn, ſo muſs es zuerſt mit einer ſchwachen Kaliauflöſung und nachher mit reinem Waſſer ausgekocht werden.

Man erhält dieſes Präparat auch 1) nach *Döbereiner*, wenn man Chlor-Platinkalium mit einer heiſsen Auflöſung von Kalihydrat in Branntwein übergieſst und das Ganze unter öfterem Umrühren 8—10 Tage lang dem Sonnen- oder Tageslichte ausſetzt und 2) nach *Liebig*, wenn man Platinchlorür mit einer concentrirten Auflöſung von Kalihydrat bis zum Sieden erhitzt und zu der noch heiſsen Flüſſigkeit nach und nach, in kleinen Portionen, Weingeiſt gieſst (und umſchüttelt), ſo lange, bis kein Aufbrauſen mehr erfolgt. Der, in beiden Fällen erfolgende ſchwarze Niederſchlag wird zu wiederholten Malen mit Waſſer ausgekocht und getrocknet.

Erklärung. Im erſten Prozeſſe wird das Chlorplatin durch Behandlung mit Schwefelwaſſerſtoff oder Schwefelammonium in Schwefelplatin verwandelt, denn $PtCl^2 + 2HS$ oder $2H^4NS = PtS^2 + 2HCl$ oder $2H^4NCl$. Dieſes nimmt dann beim Kochen mit Salpeterſäure aus dieſer ſo viel Sauerſtoff auf, daſs es zu ſchwefelſaurem Platinoxyd wird. Letzteres — das Platinoxyd — wird hierauf durch die Reaction des Alkohols desoxydirt, dadurch von der Schwefelſäure getrennt und als Platinmohr niedergeſchlagen, während ein Theil Alkohol durch den Sauerſtoff des Platinoxyds in Sauerſtoffäther verwandelt wird. Im zweiten und dritten Prozeſſe wird durch die Einwirkung des Kali auf das Chlorplatin erſt Platinoxyd oder Platinoxydul gebildet, dieſes dann von dem überſchüſſigen Kali aufgelöſt und hierauf durch den Alkohol desoxydirt.

Eigenſchaften. Der Platinmohr iſt ein ſammetſchwarzes, ſanft anzufühlendes Pulver von ungefähr 1600 bis 16,50 ſpec. Gewichte; durch Druck oder Reibung zwiſchen polirten harten Körpern nimmt er einen reinen weiſsen Metallglanz an. Er verhält ſich übrigens (gegen Waſſer, Säuren und Alkalien u. ſ. w.) wie reines Platin (S. 77.); hat aber in einem noch höhern Grade, als der Platinſchwamm, die Eigenſchaft,

verſchiedene Gasarten und Dämpfe in überaus groſser Menge zu abſorbiren und ſo ſehr zu verdichten, daſs mehrere derſelben z. B. Waſſerſtoffgas und Sauerſtoffgas, Kohlenoxydgas und Sauerſtoffgas, Alkoholdampf und Sauerſtoffgas u. ſ. w. ſich faſt augenblicklich chemiſch mit einander verbinden, wenn ſie gleichzeitig mit ihm in Berührung kommen, wobei der Platinmohr glühend wird und zuſammenſintert. Die merkwürdigſte und für den pharmaceutiſchen Chemiker nützlichſte Eigenſchaft des Platinmohrs iſt, daſs er in ſeinem ſchwach mit Waſſer befeuchteten Zuſtande den mit atmoſphäriſcher Luft vermiſchten Alkoholdampf beſtimmt, ein ihm gleiches Volumen (4 Atome) Sauerſtoffgas aufzunehmen und ſich in Eſſigſäure zu verwandeln, eine Eigenſchaft, die zuerſt *Doebereiner* (ſ. deſſen Beiträge zur phyſikaliſchen Chemie Hft 1.) entdeckt und genau ſtudirt hat.

Anwendung. Man benutzt den Platinmohr, 1) um Schwamm zu entzünden, welcher zu dieſem Zwecke mit Alkohol ſchwach befeuchtet und dann mit einigen Körnchen Platinmohr beſtreut wird, und 2) um Alkohol oder Branntwein durch Oxydation in Eſſigſäure zu verwandeln, wozu in der Folge beim Artikel: Eſſigſäure, Anleitung gegeben werden ſoll.

Dritter Abſchnitt.

Von den Verbindungen des Waſſerſtoffs mit einfachen Stoffen. Hydroide.

Der Waſſerſtoff verbindet ſich mit den meiſten nichtmetalliſchen einfachen Stoffen, auch mit Tellur und Arſenik, und bildet damit mehrere für die pharmaceutiſche Chemie ſehr wichtige Zuſammenſetzungen. Die meiſten ſeiner Verbindungen, und zwar die mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen, Tellur und Fluor, ſind von ſaurer Natur, heiſsen daher *Waſſerſtoffſäuren;* ſeine Verbindung mit dem Stickſtoff aber, das Ammoniak, iſt ausgezeichnet baſiſch, und die andern Verbindungen, namentlich der Phosphorwaſſerſtoff und der Arſenikwaſſerſtoff, ſind indifferent, d. h. weder ſauer, noch baſiſch. Mit dem Kohlenſtoff bildet der Waſſerſtoff Verbindungen, welche nach ihren phyſiſchen Eigenſchaften indifferent, nach ihrem chemiſchen Verhalten aber baſiſch zu ſeyn ſcheinen, und dieſe machen daher den Uebergang von den Waſſerſtoffbaſen (denn es giebt, auſser dem Ammoniak, gewiſs noch mehrere derſelben) zu den indifferenten Waſſerſtoffverbindungen.

I. Waſſerſtoff und Stickſtoff.

a) Ammoniak. *Ammoniacum.*

Synonyme. Ammonium, Aetzammoniak, Ammonia, flüchtiges Alkali, flüchtiges Laugenſalz, alkaliſche Luft; im gewäſſerten Zuſtande: waſſeriges Ammoniak oder Aetzammoniakflüſſigkeit (*Liquor ammoniaci cauſtici*), ätzender Salmiakgeiſt (*Spiritus ſalis ammoniaci cauſticus, cum calce viva paratus*), *Aqua ammoniae, Ammonia pura liquida, Alkali fluor.*

Geſchichtliches. Das Ammoniak wurde ſäurefrei zuerſt von *Black* im J. 1756 und ganz rein, als Gas, von *Prieſtley* 1780 dargeſtellt. *Scheele*, *Prieſtley* und *Berthollet* unterſuchten daſſelbe und fanden es aus Stickſtoff und Waſſerſtoff zuſammengeſetzt. *Henry, Davy, Gay-Luſſac* u. A., welche die Analyſe des Ammoniaks wiederholten, erhielten dieſelben Reſultate; ſie fanden darin keine Spur von Sauerſtoff, ſondern bloſs Stickſtoff und Waſſerſtoff in dem Verhältniſſe von 1 : 3 dem Volumen nach. Später entdeckte man, daſs die alkaliſche Reaction oder vielmehr die (nur den

Sauerſtoffbaſen zukommende) Eigenſchaft des Ammoniaks, ſich mit allen Sauerſtoffſäuren zu Salzen zu verbinden, durch Waſſer bedingt ſey; daſs die Baſis der neutralen Sauerſtoffſalze des Ammoniaks aus 1 Atom Ammoniak und 1 Atom Waſſer beſtehe, und man nimmt nun an, daſs in denſelben das Ammoniak mit dem Waſſer chemiſch zu einem Oxyd verbunden ſey, welches, wie jede andere Sauerſtoffbaſe, aus 1 Atom Metall (Ammonium) und 1 Atom Sauerſtoff beſtehe (denn $H^3N + HO = H^4NO$). Es iſt jedoch noch nicht gelungen, dieſes Ammoniumoxyd rein und iſolirt darzuſtellen; es befindet ſich aber als ſolches in der Ammoniakflüſſigkeit, worin ſein Beſtehen, wie das der Salpeterſäure, der Oxalſäure, der Eſſigſäure und der Ameiſenſäure, durch Hydratwaſſer bedingt iſt, und man muſs daher dieſelbe als ein Ammoniumoxydhydrat betrachten.

Vorkommen und Bildung. Das Ammoniak findet ſich 1) als Ammonium mit Chlor verbunden in dem Salmiak oder *Sal ammoniacum*, wovon es ſeinen Namen erhalten hat, und 2) als Ammoniumoxyd mit Phosphorſäure vereinigt in dem Harn und mit Kohlenſäure begabt in dem kohlenſauren Ammoniak. Es kann nicht direct aus Stickgas und Waſſerſtoffgas zuſammengeſetzt werden, aber es bildet ſich, wenn dieſe beiden Stoffe gleichzeitig mit einander aus beſtehenden Verbindungen ſich entwickeln, z. B. bei Behandlung des Zinns mit ſchwach gewäſſerter Salpeterſäure, in welchem Falle durch das Zinn Stickſtoff aus der Salpeterſäure und Waſſerſtoff aus dem Waſſer gleichzeitig entwickelt werden; ferner beim Erhitzen eines Gemenges aus 1 Atom Salpeter, 8 Atomen Kali- oder Kalkhydrat und 8 (oder beſſer 16) Atomen Eiſenfeile (ſ. *Doebereiner* in Schweigger's Journ. Bd. 47. S. 120.) und in vielen andern Prozeſſen. In der gröſsten Menge entſtehet das Ammoniak beim Faulen und beim Verkohlen der ſtickſtoff- und waſſerſtoffhaltigen organiſchen Körper (der thieriſchen Subſtanzen).

Darſtellung. Man bereitet das zum chemiſchen, mediciniſchen oder techniſch- und pharmaceutiſch-chemiſchen Gebrauche beſtimmte Ammoniak aus dem Salmiak $= H^4NCl$. Man behandelt denſelben zu dieſem Behuf mit Subſtanzen, welche ihm das Chlor und 1 Atom ſeines Waſſerſtoffs entziehen und mit dem Chlor Verbindungen bilden, welche feuerbeſtändig ſind und keine Neigung haben, ſich mit Salmiak zu Doppelchloriden zu verbinden. Subſtanzen dieſer Art ſind die Alkalien, die alkaliſchen Erden und die Oxyde einiger Erzmetalle (z. B. die Oxyde von Blei, Mangan u. ſ. w.). Gebrannter Kalk eignet ſich zur Zerſetzung des Salmiaks am beſten. Dieſer wird aber nur dann vollſtändig zerſetzt, wenn man auf 1 Atom Salmiak 4 Atome gebrannten Kalk einwirken läſst.

Will man das Ammoniak gasförmig darſtellen, ſo vermenge man alſo 1 Theil gepulverten Salmiak mit

$2\frac{1}{4}$ Theilen fein zerriebenen ungelöſchten Kalk, gebe das Gemenge ſo ſchnell wie möglich in eine mit einem Gasleitungsrohr verſehene Retorte von Glas, Steingut oder Eiſen, lege dieſelbe in ein Sandbad oder auf einen Drahtkorb, leite das Rohr in eine Queckſilberwanne und erhitze die Retorte nach und nach, anfangs gelinde, dann allmälig ſtärker und zuletzt bis zum ſchwachen Glühen ihres Bodens. Sehr bald beginnt die Entwickelung des Ammoniakgaſes, welches, nachdem die atmoſphäriſche Luft der Retorte ausgetrieben, unter mit Queckſilber gefüllten Gläſern aufgefangen wird; der Proceſs dauert ſo lange, bis aller Salmiak zerſetzt iſt. 100 Gran Salmiak liefern nahe 140 Duodecimal - Cubikzoll oder 31,75 Gran Ammoniakgas. — Wendet man zur Zerſetzung des Salmiaks, ſtatt des ungelöſchten Kalks, Kalkhydrat (mit Waſſer zu Pulver gelöſchten Kalk) und von dieſem nur 2 Atome auf 1 Atom Salmiak an, ſo gehet der Prozeſs viel leichter von Statten, und man hat nicht nöthig, den Entwickelungsapparat bis zum Glühen zu erhitzen, um allen Salmiak zu zerſetzen. Aber man gewinnt dabei nicht ſo viel Ammoniakgas, wie im erſten Falle, weil ein Theil deſſelben von dem nach und nach frei werdenden Hydratwaſſer des Kalkhydrats abſorbirt und als *wäſſeriges* Ammoniak übergeführt wird, was jedoch in techniſcher Hinſicht nicht ſchadet.

Das Ammoniakgas wird nicht für ſich, ſondern nur in ſeinem im Waſſer aufgelöſten Zuſtande angewendet. Es wird von dieſer Flüſſigkeit in ſehr groſser Menge und ſo begierig abſorbirt, daſs dieſelbe in einem mit reinem (luftfreien) Ammoniakgas gefüllten weiten Glaſe ſo ſchnell wie im leeren Raume aufſteigt und das Glas meiſtentheils durch den heftigen Stoſs der Waſſerſäule zerſchlagen wird: 100 Gewichtstheile Waſſer nehmen bei gewöhnlicher Temperatur 47,25 Gew. Th. Ammoniakgas auf (das ſind 4 At. Waſſer auf 1 At. Ammoniak).

Bei der Auflöſung des Ammoniakgaſes in Waſſer wird ſehr viel Wärme entwickelt, welche durch ſtarkes Abkühlen des Gefäſses entfernt werden muſs, wenn man eine groſse Quantität der Auflöſung darſtellen oder dieſe ſehr concentrirt erhalten will. Zu gleicher Zeit nimmt die Flüſſigkeit an Volumen zu und an Dichtigkeit ab (ſo daſs z. B. eine geſättigte Auflö-

ſung des Ammoniaks, worin von letzterem 32,5 Procent enthalten ſind, nur ein ſpec. Gewicht von 0,872 hat) und man muſs daher das im Waſſer aufzulöſende Ammoniakgas bis auf den Boden des Gefäſses leiten, wenn es ſchnell abſorbirt und die ganze Waſſermaſſe gleichſtark damit geſchwängert werden ſoll.

Das zweckmäſsigſte Verfahren der Darſtellung der Aetzammoniakflüſſigkeit auf pneumatiſchem Wege in der einfachſten Vorrichtung iſt, nach *Geiger*, folgendes. Man nimmt auf 1 Pfund gepulverten Salmiak $1\frac{1}{4}$ Pfund gebrannten Kalk, löſcht dieſen zuvor mit dem dritten Theile ſeines Gewichtes Waſſer zu einem Pulver, vermengt dann beide mit einander ſo ſchnell wie möglich, bringt das Gemenge gleich darauf in eine gläſerne Retorte und benetzt es noch mit etwas Waſſer, jedoch nur mit ſo viel, daſs das pulverige Gemenge nicht breiartig wird, ſondern ſich bei ſtarkem Umſchütteln nur in Klumpen ballt. Die Retorte wird in ein Sandbad oder einen Drahtkorb gelegt und an den Hals derſelben ein gewöhnlicher tubulirter Kolben mit einem ſteifen Teige aus Mehl oder mit feuchter Blaſe als Vorlage luftdicht angekittet; in den Tubulus des vorgelegten Kolbens wird eine 2ſchenkelige Gasleitungsröhre von der Form  luftdicht ſo eingekittet, daſs der kürzere Schenkel derſelben bis in die Mitte des Kolbens reicht, der äuſsere längere Schenkel aber bis auf den Boden einer hohen Flaſche hinabſteigt, in der ſich $1\frac{1}{2}$ bis 2 Pfund deſtillirtes Waſſer befinden. Je höher und enger dieſe Vorlegeflaſche iſt, deſto leichter wird das übergehende Ammoniakgas von dem in ihr enthaltenen Waſſer abſorbirt. Die Flaſche wird in ein mit kaltem Waſſer gefülltes Gefäſs geſtellt und die Oeffnung deſſelben mit einem durchbohrten Kork leicht (nicht luftdicht) verſchloſſen. Die Retorte wird hierauf durch untergelegte brennende Kohlen erſt angewärmt, dann aber nach und nach ſtärker erhitzt, bis die Gasentwickelung lebhaft zu werden beginnt, und die Feuerung bei dieſem Hitzgrade ununterbrochen und ſo lange fortgeſetzt, als noch Gas in die Flaſche und Dämpfe in die tubulirte Vorlage übergehen. (Sollte das Lutum nicht überall luftdicht ſchlieſsen und Ammoniak entweichen — was ſich bald durch einen ſtechenden Geruch und durch weiſse Nebel, welche bei Annäherung eines mit Salzſäure befeuchteten Stöpſels entſtehen, zu erkennen giebt — ſo umlege

man dasselbe mit einigen Streifen befeuchteter Blase und umschnüre diese fest mit Bindfaden.) Wenn bei zuletzt verstärktem Feuer die Gasentwickelung aufhört, so nimmt man die Vorlageflasche weg und läfst den übrigen Apparat erkalten, worauf der Inhalt der Flasche mit dem tropfbar in die Vorlage übergegangenen Destillate und noch so viel destillirtem Wasser vermischt wird, dafs die ganze Flüssigkeitsmasse 3 Pfund beträgt. Versäumt man, die Vorlageflasche gleich nach beendigter Gasentwickelung wegzunehmen, so tritt die in derselben enthaltene Ammoniakflüssigkeit in die Vorlage über, weil in dieser ein gasleerer Raum entsteht, dadurch, dafs das sie erfüllende Ammoniakgas allmälig von dem tropfbaren Destillate absorbirt wird. Diefs bringt jedoch keinen Nachtheil, denn es geht dabei von der Ammoniakflüssigkeit nichts verloren; man hat hier nur darauf aufmerksam machen wollen, damit angehende Pharmaceuten nicht überrascht und ängstlich werden, wenn sich dieser Fall unter ihren Händen ereignet. — Der Rückstand in der Retorte besteht aus Chlorcalcium und Kalk und kann leicht herausgeschüttelt und auf reines Chlorcalcium benutzt werden.

Anm. Doebereiner verhindert das Aufsteigen der mit leicht auflöslichen Gasarten zu schwängernden Flüssigkeiten in den Gasentwickelungsapparat dadurch, dafs er das Ende der Gasleitungsröhre, an welchem das Gas ausströmt, mit einem sich nach aufsen öffnenden und nach innen schliefsenden Blasen- oder Glasventil versieht. Als Blasenventil wendet er die von *Simon* in *Scheerer's* Journal der Chemie Bd. 7. S. 205 ff. beschriebene Vorrichtung und als Glasventil ein Glasröhrchen an, welches an dem einen Ende zu einer conischen Spitze ausgezogen, am andern Ende aber zu einer kleinen Glaskugel ausgeblasen ist. Dieses Glasröhrchen ist so dünn, dafs es leicht und ohne Reibung bis an die Kugel in den hohlen Raum des Gasleitungsrohres geschoben werden kann, und so leicht, dafs es noch auf Aether schwimmt. Wenn nun Gas durch das Leitungrohr in eine Flüssigkeit strömt, so wird das Röhrchen aus demselben mehr oder weniger weit herausgedrückt, und hört der Gasstrom auf, so wird es durch die spec. schwerere Flüssigkeit wieder bis an seine Kugel in das Rohr zurückgedrückt und schliefst dieses so, dafs nur wenig oder gar keine Flüssigkeit eindringen kann.

Bucholz theilt in seinem Almanach für Scheidekünstler und Apotheker auf d. J. 1803. S. 20 u. 28. ein anderes Verfahren, die Aetzammoniakflüssigkeit darzustellen, mit, ein Verfahren, welches auch *Trommsdorff* empfiehlt und auf folgende Art beschreibt: „16 Unzen gut gebrannter Kalk werden mit Wasser zu einem dün-

nen Brei gelöſcht, den man in einen geräumigen Kolben bringt, der nicht zu hoch iſt. Hierauf ſchüttet man 20 (oder, wie *Bucholz* will, nur 16) Unzen gepulverten Salmiak hinzu und lutirt luftdicht einen gut paſſenden tubulirten Helm auf, deſſen Schnabel man in eine lange Glasröhre luftdicht eingekittet hat. Man ſetzt das Gefäſs (den Kolben) in ein Sandbad, legt einen Kolben vor, worin ſich 24 Unzen deſtillirtes Waſſer befinden, und zwar ſo, daſs die untere Mündung der Röhre in das Waſſer (bis auf den Boden der Vorlage) eintaucht, umgiebt ihn mit Leinwand, die man mit kaltem Waſſer befeuchtet hat, und läſst auf dieſe fortwährend einen Strom kalten Waſſers laufen, ſo daſs der Kolben während der Deſtillation ganz kalt gehalten wird. Nun giebt man gelindes Feuer, worauf ſogleich (d. h. nach kurzer Zeit) eine lebhafte Entwickelung von Ammoniakgas vor ſich geht, das von dem (vorgeſchlagenen) Waſſer abſorbirt wird. Läſst die Gasentwickelung nach, ſo muſs man das Feuer ſogleich verſtärken, worauf die Gasentwickelung wieder beginnt. Wenn die Flüſſigkeit in der Vorlage 48 Unzen beträgt, ſo beendigt man ſogleich die Deſtillation, und um das Zurückſteigen der Flüſſigkeit zu verhindern, welches durch den einſeitigen Druck der Luft erfolgen würde, öffnet man den Tubulus des Helms. Nach dem Erkalten wird die Flüſſigkeit abgenommen und in einer gut verſchloſſenen gläſernen Flaſche als Aetzammoniakflüſſigkeit aufbewahrt."

Die Herausgeber der neuen pr. Pharmacopöe ſchreiben ein dieſem ganz ähnliches Verfahren vor und ſtellen dem Pharmaceuten frei, die Ammoniakflüſſigkeit aus einer gläſernen Retorte oder aus einer Deſtillirblaſe mit zinnernem Helme und zinnerner Kühlröhre zu deſtilliren. Nach ihrer Vorſchrift ſoll man 1 Pfund gebrannten Kalk mit warmem Waſſer beſprengen, damit er in Pulver zerfalle, dieſes dann in einem der eben genannten Deſtillir-Apparate mit 1 Pfund zerriebenem rohen Salmiak und 4 Pfund Brunnenwaſſer in Berührung ſetzen, an den Apparat eine geräumige Vorlage fügen, die $1\frac{1}{2}$ Pfund deſtillirtes Waſſer enthält, und hierauf, nachdem die Fugen gut verklebt worden, bei gelindem Feuer $1\frac{1}{2}$ Pfund überdeſtilliren, ſo daſs 3 Pfund Flüſſigkeit entſtehen. Wer nach dieſer Vorſchrift arbeiten will, der wende eine tubulirte Vorlage an, oder kitte in die Fugen ein kleines, an beiden Enden offenes

Glasröhrchen oder eine dünne Federſpuhle ein, damit die atmoſphäriſche Luft, welche beim Erwärmen der Retorte oder der Blaſe ausgedehnt und durch das entwickelte Ammoniakgas verdrängt wird, entweichen könne, verklebe aber dann dieſe kleine Oeffnung, wenn Ammoniakgas aus derſelben hervortritt. Dabei halte man die Vorlage ſtets kalt und regiere das Feuer ſo, daſs die Deſtillation nur langſam von Statten geht; bei ſtarkem Feuer ſchäumt die Maſſe und ſteigt dann nicht ſelten in die Vorlage über. Aus dieſem Grunde darf das Deſtillirgefäſs auch nur bis auf $\frac{1}{3}$ ſeines Raumes mit der zu deſtillirenden Maſſe gefüllt werden. Fügt man an den Hals der Retorte oder an das untere Ende der Kühlröhre luftdicht ein gläſernes oder zinnernes Rohr, welches bis auf den Boden der Vorlage unter das in derſelben enthaltene Waſſer reicht, und hält man die Vorlage ſtets kalt, dadurch, daſs man auf dieſelbe unausgeſetzt einen Strom kalten Waſſers laufen läſst, ſo wird alles gasförmig übergehende Ammoniak raſch abſorbirt und man kann dann die Vorlage unlutirt anlegen.

Erklärung. In dem beſchriebenen Prozeſſe der Ammoniakentwickelung wird der Salmiak, eine Verbindung von Ammonium mit Chlor, durch den Kalk zerſetzt. Dieſe Zerſetzung iſt bedingt 1) durch die Tendenz der Beſtandtheile des Ammoniums zur Gasform und 2) durch die ſtarke Affinität zwiſchen Chlor und Calcium. Indem ſich beide einander anziehen, tritt der Sauerſtoff des Kalks an das Ammonium des Salmiaks, damit Ammoniumoxyd bildend, welches jedoch im Augenblicke ſeiner Entſtehung theils durch die Thätigkeit der Wärme, theils durch die Wirkung des Chlorcalciums, in Ammoniak und Waſſer verwandelt wird: erſteres tritt gasförmig auf und letzteres bleibt mit dem feuerbeſtändigen Chlorcalcium verbunden zurück, ſo lange, bis die Temperatur denjenigen Grad erreicht, bei welchem die Repulſivkraft der Wärme gröſser, als die Anziehungskraft des Chlorcalciums zum Waſſer iſt. Der Prozeſs der Ammoniakentwickelung kann alſo durch die Formel: $H^4NCl + CaO = H^4NO + CaCl$ und $H^4NO + CaCl = H^3N + (HO + CaCl)$ erläutert werden. Zur vollſtändigen Zerſetzung des Salmiaks auf ganz trockenem Wege ſind darum 4 Atome Kalk erforderlich, weil das Chlorcalcium im Augenblicke ſeiner Entſtehung 3 Atome Kalk in ſich aufnimmt und dieſen ſo feſt bindet, daſs er aufhört, alkaliſch zu reagiren und auf den Salmiak zerſetzend zu wirken. Dieſe Verbindung von 1 Atom Chlorcalcium mit 3 Atomen Kalk ($= CaCl + 3CaO$) zerfällt aber ſogleich in ihre Beſtandtheile, wenn ſie mit kaltem Waſſer in Berührung kommt, oder verwandelt ſich in flüſſiges dreifach baſiſches Chlorcalcium, wenn ſie mit kochendem Waſſer behandelt wird: in beiden Fällen erhält der gebundene Kalk ſeine alkaliſchen Eigenſchaften

und mit diesen das Vermögen wieder, auf den Salmiak zersetzend zu wirken, so lange, bis der Rückstand zu einfach basischem Chlorcalcium (= CaCl + CaO) geworden ist. Dieser Umstand erklärt, warum der Kalk auf nassem Wege eine gröſsere Menge Salmiak zersetzt, als auf trockenem Wege. — Kommt das Ammoniakgas mit Wasser in Berührung, so verbindet es sich mit 1 Atom desselben zu Ammoniumoxyd und dieses mit dem übrigen Wasser zu einem vielfachen Hydrate, und wird daher so auſserordentlich rasch absorbirt. Die Wärme, welche sich dabei entwickelt, ist das Resultat der *Verdichtung* des Ammoniakgases.

Eigenschaften. Das Ammoniakgas ist bei gewöhnlicher Temperatur und Pression gasförmig und $8\frac{1}{2}$ mal schwerer, als Wasserstoffgas. Bei einer Kälte von — 52° Cels. und auch unter einem Drucke von 6 bis 7 Atmosphären verdichtet es sich zu einer farblosen, sehr beweglichen Flüssigkeit von 0,76 spec. Gewichte. Es ist farblos, riecht höchst stechend, wird daher als reizendes und erweckendes Riechmittel gebraucht, und ist brennbar, jedoch bei weitem nicht in dem Grade, wie Wasserstoffgas; bei seinem Verbrennen verwandelt es sich unter Absorption von 3 Atomen Sauerstoff in 3 Atome Wasser und 1 Atom Stickgas, besteht daher, wie schon angezeigt worden, aus 1 Atom Stickstoff und 3 Atomen Wasserstoff, und ist also $H^3N = 17$. Es wird durch starke elektrische Erschütterungsfunken und, noch leichter, dadurch, daſs man es durch eine glühende, mit Metalldraht gefüllte Röhre leitet, in seine Bestandtheile zersetzt, wobei sich sein Volumen verdoppelt. Sein Verhalten gegen Wasser ist bereits angezeigt. Kommt es mit Eis in Berührung, so schmilzt dieses augenblicklich und das Gas wird plötzlich absorbirt, ohne daſs Wärme entwickelt wird. Dieses Verhalten kann der pharmaceutische Chemiker bei Bereitung der Ammoniakflüssigkeit (nach der Geiger'schen Methode) mit groſsem Vortheile benutzen. Die Auflösung des Ammoniaks im Wasser — die Ammoniakflüssigkeit — ist farbelos und stets spec. leichter, als Wasser. Das spec. Gewicht der officinellen Ammoniakflüssigkeit, welche ungefähr 9 Procent Ammoniak enthält, ist = 0,96 und das der ganz mit Ammoniak gesättigten Auflösung, die man als aus 1 Atom Ammoniak und 4 Atomen Wasser bestehend ansehen kann, = 0,872. Sie riecht, wie das Ammoniakgas, durchdringend stechend, schmeckt kaustisch und reagirt ausgezeichnet alkalisch. In einer sehr niedern Temperatur erstarrt sie zu seiden-

artig glänzenden Nadeln, welche wahrſcheinlich Ammoniumoxyd oder ein Hydrat deſſelben ſind, und wird geruchlos. Bei gewöhnlicher und noch mehr bei erhöhter Temperatur giebt ſie Ammoniakgas aus und beim Erhitzen bis zum Sieden zerfällt ſie, wenn dieſes eine Zeit lang fortgeſetzt wird, ganz in Ammoniak und Waſſer.

Höchſt merkwürdig verhält ſich das Ammoniak gegen verſchiedene einfache Stoffe und Oxyde. Bringt man nämlich das gasförmige oder wäſſerige Ammoniak mit Chlorgas in Berührung, ſo wird, unter Wärme- und Lichtentwickelung, Stickgas entbunden und Chlorammonium gebildet ($4H^3N + 3Cl = 3H^4NCl + N$); und läſst man auf 1 Atom Chlorammonium, welches in (vielem) Waſſer aufgelöſt iſt, 6 Atome Chlorgas einwirken, ſo entſtehen 4 Atome Salzſäure (Chlorwaſſerſtoffſäure) und gleichzeitig eine pomeranzengelbe, ölartige Verbindung, (*Chlorſtickſtoff* oder *Knallchlor*, auch *Höllenöl* genannt), welche aus 1 Atom Stickſtoff und 3 Atomen Chlor zuſammengeſetzt iſt. Dieſe zuerſt von *Dulong* entdeckte ölartige Verbindung verpufft bei der geringſten Erſchütterung und unter anderweiten unbedeutenden Umſtänden auf eine ſo furchtbare Art, daſs kein Chemiker es mehr wagt, ſie darzuſtellen. Eine ähnliche, leicht explodirende Verbindung, aber von ſchwarzer pulveriger Beſchaffenheit, entſteht bei der Einwirkung der Ammoniakflüſſigkeit auf Jod in gewöhnlicher Temperatur, wobei zugleich Jodammonium gebildet wird ($4H^3N + 6J = 3H^4NJ + Nj^3$). Dem Chlor und Jod analog verhalten ſich hierin die Oxyde von Silber, Gold und Platin, welche mit dem Ammoniak leicht und ſtark verpuffende Verbindungen, nämlich 1) das *Berthollet*'*ſche* Knallſilber ($= H^3N + 3AgO$), 2) das Knallgold ($= H^3N + AuO^3$) und 3) das *Prouſt*'*ſche* Knallplatin ($= H^3N + PtO^3$) bilden. Werden dieſe Verbindungen erwärmt, geſchlagen oder gerieben, ſo verbindet ſich der Waſſerſtoff des Ammoniaks plötzlich mit dem Sauerſtoff des Oxyds zu Waſſer, wodurch Glühhitze erregt, Waſſerdampf gebildet und der Stickſtoff des Ammoniaks als Gas entwickelt wird. Auf gleiche Art wird das Ammoniak zerſetzt — jedoch ohne Exploſion — wenn es in hoher Temperatur mit den Oxyden des Eiſens, Kupfers u. ſ. w. in Berührung kommt. Mit den Sauerſtoffſäuren verbindet es ſich, wenn Waſſer vorhanden iſt, zu neutralen Ammoniak-

salzen; fehlt das Wasser, so sind die Salze basisch. Mit den Wasserstoffsäuren der 3 Salzzeuger bildet es ohne Wasser die Ammoniumsalze, welche ganz neutral sind. Diese und die Ammoniaksalze geben beim Vermischen mit den Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden Ammoniakgas aus.

Prüfung. Die officinelle Ammoniakflüssigkeit soll ein spec. Gewicht von 0,96 haben, völlig farblos und durchsichtig seyn und durchdringend, wie Ammoniakgas, aber nicht brenzlich riechen. Sie darf, außer Ammoniak und Wasser, nichts Fremdartiges, d. h. keine Kohlensäure, keine Salzsäure (oder Chlorammonium), keine Schwefelsäure (oder schwefelsaures Ammoniak), keinen Kalk und kein Metalloxyd aufgelöst enthalten, darf also von Kalkwasser nicht getrübt und, in ihrem mit reiner Salpetersäure neutralisirten Zustande, von Silbersolution, von Oxalsäure, von salpetersaurer Barytauflösung und von Hydrothionwasser nicht gefällt oder gefärbt werden.

Anwendung. Die Ammoniakflüssigkeit wird 1) als Riechmittel, 2) als Arzneimittel äußerlich und innerlich und 3) als Reagens auf Kupfersalze und flüchtige Säuren und endlich 4) zur Darstellung mehrerer Ammoniaksalze und einiger pharmaceutischer Präparate gebraucht. Auch wird sie in den Künsten, namentlich in der Färberei, zum Waschen der Wolle u. s. w. angewendet.

b) Ammonium. *Ammonium.*

Synonyme. Ammoniakmetall, Ammoniakhydroid.

Geschichtliches und Hypothetisches. Das Ammonium wurde im Jahre 1808 von *Seebeck* (s. *Annal. d. Chimie* T. 66. p. 191) entdeckt und auf elektrischem Wege, mit Quecksilber zu einem leichten, durchaus metallischen Amalgam verbunden, dargestellt. Es konnte bis jetzt noch nicht isolirt erhalten werden, weil es überaus leicht zersetzbar ist. Die Produkte seiner Zersetzung sind Ammoniak und Wasserstoffgas, in dem Verhältnisse von 2 : 1 dem Volumen nach. Es kann daher als eine Verbindung von 1 Atom Ammoniak und 1 Atom Wasserstoff, oder als H^4N betrachtet und durch die Zahl $(17 + 1 =)$ 18 dargestellt werden. Es entsteht auch auf chemischem Wege, 1) wenn Kaliumamalgam, d. h. eine Auflösung von Kalium in Quecksilber, mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit (oder mit einem schwach befeuchteten Ammoniaksalze) in Berührung kommt, und 2) wenn Ammoniak und reine Wasserstoffsäuren sich einander durchdringen. Im ersten Falle wird durch die starke Affinität des Kaliums zum Sauerstoff das Wasser zersetzt; sein Sauerstoff verbindet sich mit Kalium zu Kali und sein Wasserstoff mit dem Ammoniak zu Ammonium, welches sich im Augenblicke seiner Entstehung mit dem Quecksilber zu Ammoniumamalgam vereinigt, $(HgK) + H^3N + HO = KO + (H^4N + Hy)$. Im zweiten Falle tritt der Wasserstoff der Wasserstoffsäure an das Ammoniak und bildet damit Ammonium, welches, da es

von metalliſcher Natur iſt und nicht iſolirt beſtehen kann, das Radical der Säure aufnimmt und damit eine elementar-ſalzige Verbindung bildet. Verbindet man alſo Ammoniak mit Chlorwaſſerſtoffſäure oder mit Hydrothionſäure, ſo iſt das Reſultat nicht chlorwaſſerſtoffſaures oder hydrothionſaures Ammoniak, ſondern Chlorammonium oder Schwefelammonium — eine denjenigen Verbindungen analoge Zuſammenſetzung, welche aus der unmittelbaren Vereinigung des Chlors oder des Schwefels mit irgend einem Alkalimetalle hervorgehen.

II. Waſſerſtoff und Kohlenſtoff.

Kohlenwaſſerſtoffe. *Hydrocarbureta.*

Allgemeines. Der Waſſerſtoff und der Kohlenſtoff verbinden ſich mit einander in ſehr verſchiedenen Verhältniſſen und bilden folgende, bis jetzt bekannte, Zuſammenſetzungen:

1) Kohlenwaſſerſtoffgas	=	$C H^4$	wovon	1 At.	=	$C H^4$	16
2) ölbildendesGas	=	$C H^2$	—	1 —	=	C^2H^4	23
3) ſchweres ölbildendes Gas	=	$C H^2$	—	1 —	=	C^4H^8	56
4) Roſenöl(talg)	=	$C H^2$	—	1 —	=	C^8H^{16}	112
5) Naphtha	=	C^3H^5,	—	1 —	=	C^6H^{10}	82
6) anderthalb Kohlenwaſſerſtoff	=	C^3H^4,	—	1 —	=	C^6H^8	80
7) zweifach Kohlenwaſſerſtoff	=	$C H$,	—	1 —	=	C^6H^6	78
8) ſüſses Weinöl	=	C^2H^3,	—	1 —	=	C^4H^6	54
— —	=	$C H^2$,	—	1 —	=	C^2H^4	28
9) Terpentinöl	=	C^5H^8	—	1 —	=	$C^{10}H^{16}$	136
10) Citronenöl	=	C^7H^{12} (?) unbekannt					
11) Naphthaline	=	C^5H^4	—	1 —	=	C^5H^4	64

Döbereiner hält die unter 1, 2 und 7 genannten Verbindungen für die einfachſten und die übrigen aus dieſen zuſammengeſetzt, ſo daſs man nach dieſer Anſicht z. B. die Naphtha (das Petroleum) entweder als 2 CH + 4 CH^2 oder als CH^2 + CH^4 + 4 CH, das Terpentinöl als 2 CH^4 + 8 CH, das Roſenöl als 4 CH + 2 CH^2 + 2 CH^4 u. ſ. w. betrachten kann. Alle die genannten Verbindungen reagiren weder alkaliſch, noch ſauer, doch verhalten ſich einige derſelben gegen die Sauerſtoff- und Waſſerſtoff-Säuren wie neutraliſirende Baſen, und das ölbildende Gas, von den Franzoſen Doppelt-Kohlenwaſſerſtoff genannt, wird jetzt von den Herren *Dumas* und *Boullay* d. J. (ſ. *Poggendorff's* Annalen der Phyſ. und Chem. Bd. 12. S. 430—462) als die brennbare Grundlage des Aethers und des Alkohols und als die Baſis der ſalzartig zu-

ſammengeſetzten Aetherarten betrachtet: dieſe Chemiker nehmen an, daſs der einfache *Aether* (Schwefeläther) aus

1 Atom Doppelt-Kohlenwaſſerſtoff	C^2H^4		
und			$= C^2H^5O$
1 — Waſſer —	$H\,O$		

und der *Alkohol* aus

1 Atom Doppelt-Kohlenwaſſerſtoff	C^2H^4		
und			$= C^2H^6O^2$
2 — Waſſer —	$2H\,O$		

oder aus

1 Atom Aether	C^2H^5O		
und			$= C^2H^6O^2$
1 — Waſſer	$H\,O$		

zuſammengeſetzt ſey; daſs der Doppelt-Kohlenwaſſerſtoff die Baſis der waſſerſtoffſauren Aetherarten, der Aether aber den ſie als ein Analogon des Ammoniumoxyds betrachten — die Baſis der ſauerſtoffſauren Aetherarten bilde, daſs alſo z. B. der Chlorwaſſerſtoffäther aus

1 Atom Doppelt-Kohlenwaſſerſtoff	C^2H^4		
und			$= C^2H^5Cl$
1 — Chlorwaſſerſtoffſäure	$H\,Cl$		

der Eſſigäther aber aus

1 Atom Aether	C^2H^6O		
und			$= C^4H^8O^4$
1 — Eſſigſäure ($\bar{A}$ =)	$C^2H^3O^3$		

beſtehe, und daſs endlich der Doppelt-Kohlenwaſſerſtoff auch die Baſis des Zuckers ſey, weil nach der Analyſe und den Produkten der Gährung des Rohr- und Traubenzuckers erſterer, im kryſtallwaſſerfreien Zuſtande, als kohlenſaurer Aether, d. h. $C^2H^5O + CO^4 = C^3H^5O^5$ und letzterer als kohlenſaurer Alkohol, d. h. $C^2H^6O^2 + CO^4 = C^3H^6O^6$ betrachtet werden kann.

Nimmt man an, daſs in den waſſerſtoffſauren Aetherarten der Waſſerſtoff der Säure mit dem Doppelt-Kohlenwaſſerſtoff zu einer dem Ammonium ähnlichen Materie, d. h. zu C^2H^5, und dieſe als ſolche mit dem Radical der Säure verbunden ſey, ſo kann man

C^2H^4	als das Analogon von	Ammoniak	(NH^3)
C^2H^5	— — — —	Ammonium	(NH^4)
C^2H^5O	— — — —	Ammoniumoxyd	(NH^4O)
$C^2H^6O^2$	— — — —	Ammoniumoxydhydrat	

anſehen und die waſſerſtoffſauren Aetherarten als Haloidſalze (ſo nennt *Berzelius* die Verbindungen der Metalle mit Salzzeugern), die ſauerſtoffſauren Aetherarten aber, ſo wie auch den Zucker als Sauerſtoffſalze betrachten und erſtere *Kohlenwaſſerſtoffſalze* letztere aber *Aetherſalze* nennen.

Die für den pharmaceutiſchen Chemiker wichtigſten Kohlenwaſſerſtoff-Verbindungen ſind das ölbildende Gas, der Aether und der Alkohol.

a) Oelbildendes Gas. *Hydrogenium percarbonatum.*

Synonyme. Oelgas, Doppelt - Kohlenwafferftoffgas, *Carburetum hydrogenii.*

Gefchichte. Bei der Bereitung des Aethers oder vielmehr bei fortgefetztem Erhitzen des Rückftandes der äthergebenden Maffe entwickelt fich, aufser Kohlenfäure und fchwefeliger Säure, ein brennbares Gas in folcher Menge, dafs es den Deftillationsapparat zerfprengt, wenn ihm kein Ausgang geftattet ift. *Deiman, van Troostwyk, Laawrenburg* und *Boodt* zu Amfterdam unterfuchten daffelbe im Jahre 1795 (f. *Annal. d. Chim.* T. 21. p. 48 und *Gilbert's* Annal. d. Phyf. Bd. 2. S. 201 ff.) und entdeckten, dafs es von eigenthümlicher Natur fey; fie nannten es, nachdem fie gefunden hatten, dafs es fich mit Chlor zu einer ölähnlichen Materie verbindet, *Gas oléfiant. Theod. de Saussure* (f. *Gilbert's* Annal. Bd. 42. S. 349) analyfirte es und fand es zufammengefetzt in 100 aus 15 Wafferftoff und 85 Kohlenftoff.

Darftellung. Das ölbildende Gas kann nicht direkt aus feinen Elementen zufammengefetzt, fondern nur durch chemifche Zerfetzung feiner Verbindungen, z. B. des Alkohols, oder folcher Subftanzen, welche reich an Kohlenftoff und Wafferftoff find, wohin die fetten Oele, Harze, Wachs, Theer und dergl. gehören, erhalten werden. Im Kleinen ftellt man es aus dem Alkohol dar: man vermifcht 1 Theil Alkohol (von etwa 0,830 fpec. Gewichte) mit 4 Theilen concentrirter Schwefelfäure und erhitzt das Gemifch in einer mit einer Gasleitungsröhre verfehenen Glaskugel über dem Feuer einer Alkohollampe bis zum Sieden. So wie das Sieden beginnt, entwickelt fich ölbildendes Gas, welches unter Waffer in mit Waffer gefüllten Gläfern aufgefammelt und nachher mit Kalkwaffer gewafchen wird. Man fetzt die Erhitzung fort, fo lange als Gas entwickelt wird und bis das Gemifch zu einer kohligen Maffe erftarrt.

Erklärung. Der Alkohol ift nach der von *Dumas* und *Boullay* aufgeftellten Hypothefe eine Verbindung von 1 Atom Doppelt - Kohlenwafferftoff und 2 Atomen Waffer. Letzteres wird bei Behandlung des Alkohols mit einer grofsen Menge Schwefelfäure von diefer angezogen und dadurch der Kohlenwafferftoff in Freiheit gefetzt. Ein Theil deffelben bleibt aber mit der Schwefelfäure verbunden und diefe Verbindung zerfällt endlich bei fortgefetzter Erhitzung in fchwefelige Säure, Kohle und Waffer (denn $CH^2 + 2\,SO^3 = C + 2\,HO + 2\,SO^2$). Die fchwefelige Säure geht mit dem Oelgas gasförmig über und wird nachher von diefem durch Schütteln mit Kalkwaffer abgefchieden.

Die fetten Oele und die Harze zerfallen, wenn ſie der Glühhitze ausgeſetzt werden, in CH^2, CH^4, CH, C^3H^4 und ſchweres CH^2 und bilden ſo ein vielfaches Gasgemiſch, aus welchem ſich die 3 letzten Verbindungen in tropfbarflüſſiger Form abſcheiden, wenn es einem Drucke von 30 Atmoſphären ausgeſetzt, d. h. bis auf $\frac{1}{30}$ ſeines Raumes zuſammengepreſst wird (ſ. *Faraday* in den *Annal. de Chim. et de Phys.* T. 30. und *Berzelius* Lehrbuch der Chemie Bd. 3. S. 1139. ff.).

Eigenſchaften. Das ölbildende Gas iſt farblos und (im reinen Zuſtande) geruchlos, 14mal ſchwerer als Waſſerſtoffgas, höchſt brennbar, verbrennt mit glänzend weiſser Flamme und abſorbirt beim Verbrennen das Dreifache ſeines Volumens Sauerſtoffgas, wobei 2 Volumina Kohlenſäuregas und Waſſer gebildet werden, woraus folgt, daſs es 1 Maaſs Kohlenſtoffgas und 2 Maaſs Waſſerſtoffgas, zu 1 Maaſse verdichtet, enthält und mithin CH^2 iſt. Mit Chlor bildet es eine ölartige Flüſſigkeit, welche dem ſchweren Chloräther ähnlich iſt.

Prüfung und Anwendung. Wenn das ölbildende Gas rein iſt, ſo verdichtet es ſich beim Vermiſchen mit einem gleichen Volumen Chlorgas vollſtändig zu Chlor-Kohlenwaſſerſtoff. Man wendet es bloſs zur Gasbeleuchtung an. Seine Verbindungen mit Waſſer und Säuren, nämlich der Aether, der Alkohol und die zuſammengeſetzten Aetherarten, gehören zu den wichtigſten Gegenſtänden der pharmaceutiſchen Chemie.

b) Aether. *Aether.*

Synonyme. Schwefeläther, Vitrioläther, Vitriolnaphtha. *Aether ſulphuricus, Aether ſ. Naphtha vitrioli.*

Geſchichtliches. Vom Aether kann weder die Zeit der Entdeckung, noch der Name des Erfinders angegeben werden. Die erſte Vorſchrift zu ſeiner Bereitung, nach welcher eine Miſchung von gleichen Theilen Weingeiſt und Vitriolöl deſtillirt werden ſollte, giebt das Dispenſatorium des *Valerius Cordus*, welches im J. 1535. zu Nürnberg erſchienen iſt (*Dispenſatorium pharmacorum omnium*, *Norimb.* 1535. deſsgl. *de Artificioſis extractionibus etc. Argent.* 1561. P. III. Cap. XI.). In dieſen Schriften wird der Aether *Oleum vitrioli dulce* genannt. Den Namen *Aether* erhielt er erſt im J. 1729. von *Frobenius*, einem deutſchen Chemiker, welcher die Aufmerkſamkeit der Chemiker und Pharmaceuten von Neuem auf dieſes in Vergeſſenheit gerathene Präparat, welches nachher *Froben's* Aether (*Liquor ſ. Aether Frobenii*) genannt wurde, lenkte (ſ. deſſen Abhandlung *of a Spiritus aethereus* in den *Philoſophic. Transactions* Bd. 36, 38 und 41.). Nach *Frobeni's* Vorſchrift ſoll eine Miſchung von gleich viel Vitriolöl und Alkohol bis zur Erſcheinung der ſchwefeligen Säure behutſam deſtillirt, auf den Rückſtand der erſten Deſtillation wieder halb ſo viel, als vorher, Weingeiſt gegoſſen,

aufs neue abgezogen und diefs fo oft wiederholt werden, als fich noch Aether aus dem Deftillate abfcheiden laffe, worauf der fämmtliche erhaltene Aether über kohlenfäuerliches Ammoniak abdeftillirt werden folle. — Viele Chemiker, namentlich *Cadet* (f. *Crell's* chem. Journ. Bd. 4. S. 160.), *Boullay* (f. *Gilbert's* Annal. Bd. 44. S. 275.) und *Geiger* (f. Tafchenbuch für Scheidekünftler und Apotheker 1811. S. 117. ff.), bemühten fich nachher, die Bereitung des Aethers zu verbeffern, d. h. diefelbe möglichft leicht und vortheilhaft zu machen, während andere Chemiker gleichzeitig den Vorgang und die Erfcheinungen der Aetherbildung genauer unterfuchten und die Theorie diefes Prozeffes ftudirten (f. *Fechner* in *Schweigger's* Journal, neue Reihe Bd. 19. S. 75; *Dumas* und *Boullay* in Poggendorff's Annalen d. Phyf. Bd. 12. S. 93. ff. und *Serullas* in Schweigger's Jahrb. f. Chem. u. Phyf. f. 1829. Bd. 1. S. 147—180.)

Bildung. Der Aether entfteht, 1) wenn Doppelkohlenwafferftoff im Entwickelungsmomente mit Waffer oder mit Alkohol in Berührung kommt, und 2) wenn Alkohol mit Subftanzen behandelt wird, welche eine fehr grofse Affinität zum Waffer haben und vermöge diefer Eigenfchaft fähig find, demfelben 1 Atom des zu feinem Beftehen erforderlichen Waffers zu entziehen. Solche Subftanzen find die concentrirte Schwefelfäure, die Phosphorfäure, die Arfenikfäure, die Fluorborfäure, das Eifenchlorür und das Zinnchlorid. Die concentrirte Schwefelfäure eignet fich, theils wegen ihrer Wohlfeilheit, theils wegen ihrer ftärkern Affinität zum Waffer, am beften zur Aetherbildung.

Darftellung. Es giebt 2 Methoden, den Aether zu bereiten: entweder man vermifcht die Säure und den Alkohol auf einmal mit einander und deftillirt das Gemifch, oder man läfst den Alkohol in einem dünnen Strahl in die etwas verdünnte und zuvor bis zum Sieden erhitzte Säure fliefsen. Die erfte Methode rührt, wie bereits angezeigt worden, von *Frobenius*, die zweite aber von *Boullay* her; wir wollen jene die alte, diefe die neue Methode nennen.

1) Bei der Bereitung des Aethers nach der alten Methode verfährt man am beften auf folgende Art: Man vermifcht gleiche Theile Alkohol von 0,83 fpec. Gew. und Schwefelfäure von 1,85 fpec. Gew. auf die Weife mit einander, dafs man den Alkohol zuerft in eine geräumige tubulirte Retorte oder in einen mit einem tubulirten Helm luftdicht verbundenen Kolben giefst und ihn dann (durch horizontal-kreisförmiges Schwingen der Retorte oder des gehelmten Kolbens) fo in Bewegung fetzt, dafs er fich um eine, dadurch in der Mitte entftehende, trichterförmige Vertiefung fchwingt, in die man, unter beftändigem Fortfetzen diefer Bewegung, die Säure (mittelft eines engröhrigen Glastrichters) in einem

ſehr dünnen Strahl einfließen läſst. Beim Vermiſchen beider Flüſſigkeiten wird ſo viel Wärme entwickelt, daſs die Miſchung ſich bis zu +70° und darüber erhitzt. Man verſchließt jetzt ſogleich den Tubulus mit einem gut paſſenden Kork- oder Glasſtöpſel luftdicht, ſetzt die Retorte oder den Kolben in ein vorher (bis zu +70° bis +80° Celſ.) erwärmtes Sandbad, fügt eine geräumige Vorlage an und erhöht die Temperatur des Sandbads durch untergelegte brennende Kohlen bis zum Sieden des ſchwefelſauren Alkohols. Dieſs iſt die Temperatur, bei welcher der Alkohol durch die Reaction der Schwefelſäure in Aether verwandelt wird; was vor dem Sieden der Flüſſigkeit deſtillirt, iſt faſt unveränderter Alkohol. Läſst man, wie Viele thun, das Gemiſche erkalten, um es erſt nachher in der Sandkapelle langſam zu erhitzen, ſo deſtillirt immer ſehr viel Alkohol unverändert ab, ehe die Temperatur eintritt, bei welcher die Aetherbildung beginnt. Die Vorlage muſs, wenn ſie nicht tubulirt iſt, geräumig ſeyn und während der Deſtillation des Aethers durch möglichſt kaltes Waſſers ſtets abgekühlt werden. Am beſten iſt es, wenn die Vorlage tubulirt und, wie der *Geiger*'ſche Apparat zur Darſtellung der Ammoniakflüſſigkeit, durch eine 2ſchenkliche Gasleitungsröhre mit einer in kaltem Waſſer ſtehenden Vorlageflaſche verbunden iſt, oder wenn die Vorlage eine röhrenförmige, nach unten gekehrte, Tubulatur hat, welche mittelſt eines durchbohrten Korks luftdicht in eine Flaſche befeſtigt werden kann, ſo daſs in dieſer das Deſtillat ſich anſammelt, und ſie nach Belieben gewechſelt werden kann. Die Temperatur, bei welcher die Miſchung ſiedet und der Aether gebildet wird, iſt nicht ſehr hoch, das Feuer braucht daher nicht ſtark zu ſeyn, aber es muſs vorſichtig und ſo regiert werden, daſs die Miſchung ununterbrochen ſchwach und gleichförmig kocht. Der in dem Retortenhalſe oder Helme und der Vorlage ſich condenſirende Aether bildet eigenthümliche öläknliche Streifen und es deſtillirt mit ihm gleichzeitig eine wäſſerige Flüſſigkeit, welche, wenn der zuerſt übergegangene unveränderte Alkohol abgenommen worden, ſich nicht mit dem Aether miſcht, ſondern unter demſelben in der Vorlage anſammelt. Höret das Erſcheinen jener Streifen auf, ſo wird das Feuer weggenommen, denn aller Aether, welcher von der mit Schwefelſäure vermiſchten Portion Alkohol gebildet

werden konnte, ist nun übergegangen. Wird die Feuerung noch länger fortgesetzt, so füllt sich der Apparat sehr bald mit einem weissen Rauche an, der nach schwefeliger Säure riecht, und es erscheinen neue Streifen, die aber nun mehr aus einzelnen kleinen Oeltropfen bestehen, welche übergehen und eine besondere Schicht unter dem angesammelten Aether bilden. Dieses Oel ist Weinöl (nach *Dumas* C^2H^3, nach *Serullas* aber condensirtes ölbildendes Gas = CH^2), welches durch die Reaction der Schwefelsäure auf den Theil des Aethers, der noch mit derselben chemisch verbunden ist, in der Periode gebildet wird, wo ölbildendes Gas entsteht und die Schwefelsäure anfängt, dieses zu zersetzen (zu dehydrogenisiren). Die in der Retorte zurückbleibende Säure ist gewöhnlich braun oder, wenn die Destillation zu lange (bis zum Auftreten des ölbildenden Gases und des Weinöls) fortgesetzt worden, schwarz. Sie kann noch mehrere Male zur Aetherbereitung benutzt werden; man muss sie aber dann immer nur mit halb so viel Alhohol, als das erste Mal, vermischen. Dr. *Zier* (s. *Brandes* Archiv Bd. 28. S. 236. hat gezeigt, dass man sich zur Destillation des Aether ausgebenden sauren Gemisches, statt gläserner Gefässe, einer gewöhnlichen kupfernen, nicht verzinnten, Destillirblase bedienen könne. Diese Erfahrung ist nicht ganz neu, denn die Herren *Rittler* und *Osann*, Besitzer der hiesigen Hofapotheke, bereiten den Aether schon seit vielen Jahren in einer kupfernen Destillirblase. Ein solcher Apparat gewährt allerdings mehrere ökonomische Vortheile, aber er eignet sich nicht zur Belehrung des angehenden Pharmaceuten, weil er wegen seiner Undurchsichtigkeit nicht gestattet, die hier angeführten Erscheinungen der Aetherbildung genau zu beobachten. Besteht die Blase aus 2 aneinander gelötheten Theilen, so darf dieselbe mit dem sauren Gemische nur so weit angefüllt werden, dass dieses weder kalt, noch kochend mit der Löthung in Berührung kommt.

2) Die neue Methode der Aetherbereitung ist weit vortheilhafter, als die alte; denn sie giebt bei dem kleinsten Aufwande von Schwefelsäure die grösste Menge Aether. Sie besteht darin, dass man den Alkohol in einem feinen Strahl in die bis zur Aetherbildung geeignete Temperatur erhitzte, vorher mit Wasser oder Alkohol verdünnte, Schwefelsäure fliessen läst. Wollte

man die Säure im concentrirten Zuftande, wo fie ein fpec. Gewicht von 1,85 hat, anwenden, fo würde fie auf den Alkohol zu energifch wirken und denfelben, ftatt in Aether, in ölbildendes Gas und Weinöl verwandeln. Sie mufs daher zuvor entweder mit Waffer bis zu einem fpec. Gewichte von ungefähr 1,78, oder, was noch vortheilhafter ift, mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichts Alkohol von 0,83 fpec. Gewichte verdünnt und dann bis zum Sieden erhitzt werden, worauf man, wenn ein Theil des gebildeten Aethers abdeftillirt ift, den gröfsern Theil des in Aether zu verwandelnden Alkohols durch den Tubus der Retorte vermittelft einer engen Röhre, welche die Fortfetzung oder Verlängerung des längern Schenkels eines Hebers von Metall ift, deffen kürzerer Schenkel in einer mit Alkohol gefüllten Flafche fteht, einfliefsen läfst. An dem längern Schenkel des Hebers ift ein Hahn angebracht, durch welchen der Zuflufs des Alkohols in die Retorte vermindert und vermehrt werden kann. Die Deftillationsprodukte (der Aether, das mit diefem gleichzeitig gebildete Waffer und der unverändert mit übergehende Alkohol) werden am beften durch einen Kühlapparat von reinem Zinn in eine Glasflafche geleitet, welche, fo wie der Kühlapparat, möglichft kalt erhalten werden mufs. Bei diefem Verfahren bildet fich weder fchwefelige Säure, noch Weinöl, und die Flüffigkeit in der Retorte bleibt klar und nimmt blofs eine gelbbraune Farbe an. Dabei bekommt man, nach *Geiger's* Verfuchen, vom Alkohol nahe fo viel Aether, als die theoretifche Berechnung vorausfetzt.

Geiger, welcher zuerft das *Boullay*'fche Verfahren der Aetherbereitung prüfte und höchft vortheilhaft fand, giebt in *Buchner's* Repertorium für d. Pharmac. Bd. 7. S. 119 ff. folgende Befchreibung des von ihm dabei angewendeten Apparats. Eine ungefähr 5 Fufs lange ftarke Glasröhre, die etwas konifch zuläuft (oder auch überall gleich dick und weit feyn kann) und deren weitere Oeffnung 2 bis 3 Linien im Lichten hat, wird wie eine zweifchenklige Woulfifche Röhre mit ungleichen Enden (Schenkeln) gebogen, fo dafs das Ende der weitern Oeffnung (d. h. der kürzere Schenkel) ungefähr 1 Fufs, der andere Schenkel aber wenigftens 3 Fufs Länge hat. Die Spitze des letztern wird (in der Flamme einer Alkohollampe) in ein Haarröhrchen ausgezogen und diefes fo abgebrochen, dafs die Oeffnung *höchftens* eine halbe Linie Durchmeffer hat. Ungefähr 6 Zoll über der Spitze wird ein durchbohrter (in den Tubus der zur Aetherbereitung beftimmten Retorte genau paffender und luftdicht fchliefsender) Korkftöpfel angebracht, in die Oeffnung des kürzern

Schenkels aber ein an einem etwas starken Eisendrath befestigter Korkstöpsel gepaſst, der zum bessern Schlieſsen noch mit Baumwollenfaden umwunden werden kann. Der Drath wird umgebogen und ein oder mehrere Male um den kurzen Schenkel der Röhre gewunden; er muſs (damit er gewunden, am obern Ende gefaſst und an der Röhre auf und abgeschoben werden kann) etwas länger seyn, als dieser. So vorgerichtet wird das kurze Ende (der kurze Schenkel der Röhre) in eine Flasche gesenkt, welche mit dem zu ätherisirenden Alkohol gefüllt ist. Wenn die Mischung von 2 Theilen Alkohol und 3 Theilen Schwefelsäure in einer (mit pneumatischer Vorlage versehenen) tubulirten Retorte bis zum Kochen erhitzt ist, so lüftet man den Stöpsel der Röhre mittelst des Drathes ein wenig, saugt an der untern Spitze der Röhre die in dieser enthaltene Luft aus, wodurch die ganze Röhre mit Alkohol gefüllt und dieser zum Abflieſsen gebracht wird. Man schlieſst die Oeffnung des kürzern Schenkels jetzt durch Anziehen des Drathes, bringt die Spitze des längern Schenkels durch den Tubulus in die Retorte, so daſs das Ende derselben 1 bis 1½ Zoll von der Oberfläche der kochenden Mischung entfernt ist, verschlieſst mittelst des durchbohrten Korks und Blase den Tubulus genau und lüftet den Stöpsel mit dem Drathe so weit, daſs Alkohol in die Röhre eindringen und aus der Spitze in schnell auf einander folgenden Tropfen abflieſsen kann. Man hat jetzt nichts zu beobachten nöthig, als die Feuerung gehörig und so zu unterhalten, daſs die Mischung immer etwas lebhaft kocht, die Abkühlung der Vorlage zu besorgen und den aus der Flasche durch das heberförmige Rohr abgetröpfelte Alkohol von Zeit zu Zeit durch neuen Alkohol zu ersetzen. Bemerkt man bei gleichförmigem Kochen der Flüſsigkeit eine Ab- oder Zunahme ihres Volumens, so kann man durch mehreres oder minderes Oeffnen und Schlieſsen der Oeffnung im kürzern Schenkel der Röhre das Nachtröpfeln des Alkohols beschleunigen oder vermindern: etwas Aufmerksamkeit läſst bald den rechten Punct treffen, daſs stets so viel nachtröpfelt, als überdestillirt. Ist der Aetherbildungs-Prozeſs auf diese Weise eingeleitet, so kann derselbe mehrere Tage lang fortgesetzt und mit 3 Pfund Schwefelsäure eine Masse von Alkohol in Aether verwandelt werden, die 20 bis 30 Mal gröſser, als die der Säure ist. Als Vorlage wendet *Geiger* eine tubulirte Glaskugel an, in deren Tubulus eine heberförmig gebogene Glasröhre mit einem kurzen und einem langen Schenkel so eingekittet ist, daſs der kürzere Schenkel derselben bis auf den Boden der Vorlage reicht, während der äuſsere längere Schenkel in eine hohe Vorlageflasche gesenkt ist. Durch diese Röhre entweicht zuerst die Luft des Destillirapparats und dann flieſst durch dieselbe auch der übergegangene Aether in die Flasche über, wenn man die Abkühlung der Vorlage etwas unterbricht. Auf diese Art kann man das ätherische Destillat zu jeder beliebigen Zeit aus der Vorlage in irgend eine Flasche übergehen lassen, ohne daſs man nöthig hat, den Apparat auseinander zu nehmen. Die ganze hier beschriebene Vorrichtung, welche wir *Geiger's* pneumatischen Destillirapparat nennen wollen, ist auf der beigefügten Kupfertafel abgebildet; sie

kann zur Deſtillation aller leicht verdampfbaren Flüſſigkeiten gebraucht werden und ſollte von verſchiedener Gröſse in jedem pharmaceutiſch-chemiſchen Laboratorium vorhanden ſeyn.

In keiner der beſchriebenen Methoden tritt der Aether rein auf, weil mit demſelben immer mehr oder weniger unveränderter Alkohol überdeſtillirt. Der nach der erſten Methode bereitete Aether enthält, auſser dem Alkohol, nicht ſelten auch ſchwefelige Säure, Schwefelweinſäure, ſchwefelweinſaures Weinöl und Weinöl, wovon er erſt durch Waſchen mit kalihaltigem Waſſer und dann durch Deſtillation befreiet werden muſs. Die Herausgeber der neuen preuſs. Pharmacopöe ſchreiben vor, 12 Theile der ätheriſchen Flüſſigkeit (des rohen Aethers) mit 3 Theilen Waſſer und 1 Theil Aetzkaliflüſſigkeit in einem verſchloſſenen Gefäſse durchzuſchütteln und den (durch Ruhe ſich abſcheidenden) oben aufſchwimmenden Aether, welcher durch einen Scheidetrichter von der ſchwerern wäſſerigen Flüſſigkeit abgeſondert wird, aus einer Retorte (oder, im Groſsen, aus einer mit zinnernem Helm und zinnerner Kühlröhre verſehenen kupfernen Deſtillirblaſe) über Kohlenpulver und gebrannter Magneſia bei ſehr gelinder Wärme zu rectificiren, ſo daſs der dritte oder vierte Theil (welcher aus Waſſer und Alkohol beſteht) zurückbleibe. Der auf dieſe Art gereinigte Aether hat ein ſpec. Gewicht von 0,730 bis 0,740; er wird in wohl verſchloſſenen und mit Blaſe verbundenen Flaſchen an einem möglichſt kühlen Orte aufbewahrt. Da der Aether auſserordentlich flüchtig iſt und, im gewaſchenen Zuſtande ſchon bei + 37° bis + 40° Celſ. ſiedet, ſo muſs derſelbe bei der gelindeſten Wärme rectificirt und die Vorlage, worin das Deſtillat aufgeſammelt wird, möglichſt kalt erhalten, d. h. ſtets mit dem kälteſten Waſſer, oder, noch beſſer, mit Eis abgekühlt werden. Man wende als Vorlage entweder die von *Geiger* in Buchner's Repertor. Bd. 7. S. 113 beſchriebene Woulfiſche Vorrichtung oder einen tubulirten Kolben an, und paſſe in den Tubulus deſſelben ein ſich nach auſsen öffnendes Blaſenventil, damit die Luft des Gefäſses entweichen könne.

Der auf die hier angegebene Art gereinigte Aether enthält noch immer etwas Alkohol. Will man denſelben von

diesem vollends befreien und in einem absolut reinen Zustande darstellen, so schüttle man ihn erst mit seinem gleichen Volumen Wassers, welches allen Alkohol und auch etwas Aether aufnimmt, sondere ihn dann, wenn er sich wieder obenauf angesammelt hat, von dem Waschwasser ab, giefse ihn in eine Retorte auf gröblich zerstofsenes Chlorcalcium (geschmolzenen salzsauren Kalk) und destillire bei sehr gelinder Wärme $\frac{2}{3}$ ab. Der Rückstand kann nachher auch überdestillirt und als gewöhnlicher (officineller) Aether, wenn er das spec. Gewicht von 0,73 oder 0,74 hat, benutzt werden.

Das Wasser, womit der Aether gewaschen worden, giebt, wenn es bei gelinder Wärme destillirt wird, noch etwas Aether aus und darf daher nicht weggeschüttet werden. Man hebt es auf, bis von mehreren Arbeiten eine grofse Menge desselben gesammelt ist.

Erklärung. Wenn man nach den oben mitgetheilten Ansichten von der chemischen Constitution des Alkohols und des Aethers ersteren, welcher nach der Analyse von *Saussure* und Andern $C^2H^6O^2$ ist, als eine Verbindung von 1 Atom Doppelt-Kohlenwasserstoff und 2 Atomen Wasser, letztern aber, welcher nach der Analyse von *Saussure*, *Dumas* und *Boullay* C^2H^5O ist, als eine Verbindung von 1 Atom Doppelt-Kohlenwasserstoff und 1 Atom Wasser betrachtet, und erwägt, dafs die Schwefelsäure eine sehr grofse Affinität zum Wasser hat; dafs sie vermöge dieser energischen Affinität alle diejenigen organischen Substanzen, welche Sauerstoff und Wasserstoff in dem zur Bildung des Wassers erforderlichen Verhältnisse enthalten, ganz verkohlt, indem sie diese Elemente bestimmt, den Kohlenstoff womit sie verbunden sind, zu verlassen und zu Wasser zusammenzutreten, und dafs sie in Folge dieser stark Wasser anziehenden Kraft selbst den Alkohol, worin der Wasserstoff vorwaltend ist, so zu zersetzen vermag, dafs derselbe zu ölbildendem Gas reducirt wird, wenn die Menge der auf ihn einwirkenden Schwefelsäure grofs genug ist: so mufs man annehmen, dafs im Prozesse der Umwandlung des Alkohols in Aether, die Substanzen, welche diese Umwandlung bedingen, keine andere Function haben, als die, dem Alkohol 1 Atom seines Wassers (oder seiner Wasserelemente) zu entziehen, und ihn so in Aether und Wasser zu zerlegen (denn $C^2H^6O^2 - HO = C^2H^5O$). Diefs ist die zuerst von *Fourcroy* und *Vauquelin* aufgestellte, nachher von Andern verworfene, jetzt aber von *Berzelius*, *Dumas* und *Boullay* wieder angenommene Theorie des Aetherbildungs-Prozesses. Eine andere Theorie desselben gab vor mehreren Jahren *Doebereiner* (s. dessen pneumatische Chemie Heft 3. S. 36), ohne jedoch auf dieselbe so viel Gewicht zu legen, wie später von dem verdienstvollen *Fechner* geschehen ist. D. betrachtete nämlich (dortmals) den Aether als eine Verbindung von gleichen Atomen Alkohol und ölbildendem Gas, weil $C^2H^6O^2 + C^2H^4 = 2C^2H^5O$, und glaubte, ausgehend von Betrachtungen über die Verwandlung

des Alkohols in ölbildendes Gas, der Ameisensäure in Kohlenoxydgas, der Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxydgas u. s. w., daſs im Prozeſſe der Aether-Bildung die Hälfte des Alkohols in ölbildendes Gas verwandelt und dieses im Entwickelungsmomente mit der andern Hälfte des noch unveränderten Alkohols zu Aether verbunden werde. Von 2 oder mehreren Theorieen kann immer nur eine wahr seyn; sind aber mehrere Theorieen für eine und dieselbe Sache oder Erscheinung u. s. w. möglich, so ist der Zustand der Wissenschaft noch von der Art, daſs nicht entschieden werden kann, welche von denselben die wahre sey. *Doebereiner* selbst erklärt sich jetzt wieder für die *Fourcroy-Vauquelinsche* Theorie, weil er diese für einfacher und natürlicher, als jede andere hält, und weil er mit *Dumas* und *Boullay* den Aether als eine Basis betrachtet. Der Aether eine Basis! so hört man jetzt Viele ausrufen und dabei fragen, warum derselbe, wenn er von basischer Natur ist, nicht mit der Schwefelsäure, durch deren Reaction er gebildet worden, verbunden bleibt, sondern frei wird? Diese Frage beantwortet sich von selbst, wenn man sich erinnert, 1) daſs *Dumas* und *Boullay* den Aether als eine dem Ammoniumoxyd analoge Substanz und als die Basis der Sauerstoffätherarten erkannt haben, und 2) daſs auch das Ammoniumoxyd mit Schwefelsäure und andern Sauerstoffsäuren Verbindungen bildet, welche in hoher Temperatur so leicht wie der schwefelsaure Aether in ihre Bestandtheile (in Ammoniak, Waſſer und Säure) zerfallen, obgleich dasselbe eine stärkere Basis als der Aether ist. Uebrigens bildet sich bei der Bereitung des Aethers oder vielmehr schon beim Vermischen des Alkohols mit Schwefelsäure auch eine Verbindung von 1 Atom Aether und 2 Atomen Schwefelsäure ($= C^2H^5O + 2\,SO^3$) nämlich *Schwefelweinsäure*. Diese Verbindung erleidet während des Aetherbildungs-Prozeſſes keine Veränderung, zerfällt aber nachher bei fortgesetzter (und gesteigerter) Erhitzung in Aether, schwefelige Säure (SO^2), Waſſer (HO) und Weinöl (C^2H^3 oder flüſſiges C^2H^4), welches letztere sehr oft mit Schwefelweinsäure zu einem Oele verbunden mit überdestillirt und damit eine im Aeuſsern dem Weinöle selbst ähnliche Materie, ein schwefelweinsaures Weinöl $= C^2H^4 + (C^2H^5O + {}^2SO^3)$ darstellt, die sich aber von dem reinen Weinöl darin unterscheidet, daſs sie 1) schwerer als Waſſer ist, und 2) beim Erwärmen mit Waſſer in Schwefelweinsäure, welche vom Waſſer aufgenommen wird, und in Weinöl, welches sich auf die Oberfläche des Waſſers begiebt, zerfällt. Das Weinöl zerfällt in der Kälte in eine starre und eine flüſſigbleibende Substanz. Jede dieser 2 Substanzen soll nach *Serullas*, wie das ölbildende Gas, aus 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atomen Waſſerstoff zusammengesetzt seyn. Wenn dieſs wahr ist, so existirt das CH^2 in 4 verschiedenen Zuständen der Verdichtung, nämlich als Gas im gewöhnlichen ölbildenden Gas, als Dampf in *Faraday's* schwerem ölbildenden Gas, als Oel in dem flüſſigbleibenden Weinöle, und als Wachs in der starren Materie des Weinöls. Diese in ihrer Form so verschiedenen 4 Kohlenwaſſerstoffe können

14 *

aber unmöglich von gleicher Zusammensetzung seyn; wahrscheinlich sind die 3 letztern Substanzen Verbindungen von CH, CH^2, CH^3 (wenn diese existirt) und CH^4 in verschiedenen Verhältnissen. Ueber die verschiedenen anderweiten Theorieen der Aetherbildung lese man *Fechner's* Repertorium der organischen Chemie S. 1517—1531.

Die Reinigung des rohen Aethers durch Schütteln mit kali - oder kalkhaltigem Wasser und nachherige Destillation bedarf keiner Erklärung.

Sauerstoffäther. Ein besonderer Aether, von *Doebereiner* (der denselben entdeckte s. *Schweigger's* Journ. n. R. Bd. 4. S. 86. 124. Bd. 8. S. 327) *Sauerstoffäther* genannt, bildet sich, wenn man eine Mischung von 2 Atomen Alkohol und 3 Atomen Schwefelsäure mit 2 Atomen Manganhyperoxyd in Berührung setzt und das Ganze in einer sehr geräumigen Retorte, welche mit der Kühlröhre eines Kühlapparates verbunden ist, so lange schwach erwärmt, bis die Masse in kochende Bewegung kommt. Es tritt dann sehr bald eine höchst stürmische Wechselwirkung der Bestandtheile der Mischung ein, wobei die verschiedenen gas - und dampfförmigen Produkte dieser Reaction in Masse durch das Kühlrohr strömen, und sich zum Theil in diesem verdichten und in der möglichst kalt zu haltenden Vorlage ansammeln. Die verdichteten Produkte sind 1) eine schwere ölartige Materie— schwerer Sauerstoffäther — und 2) eine aus Wasser, unzersetztem Alkohol, Essig - und Ameisensäure bestehende Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser noch eine kleine Menge Sauerstoffäther fallen läßt. Wird dieser schwere Aether der Destillation unterworfen, so zerfällt er in leichten Sauerstoffäther, welcher übergeht und in eine bräunliche, zuletzt schwarz werdende schwefelsäurehaltige ölartige Substanz, welche in der Retorte zurückbleibt. Der so erhaltene leichte Sauerstoffäther riecht wie eine Mischung von Essig - und Salpeteräther, löset sich leicht im Wasser und Alkohol und hat die merkwürdige Eigenschaft, dass er beim Erhitzen mit einer Auflösung von Kali in Alkohol in eine gelbe harzähnliche Substanz verwandelt wird. Er scheint $C^2H^4O^2$ zu seyn. *Doebereiner* fand, dass auch im Prozesse der Salpeteräther - Bereitung und bei der durch Platinmohr eingeleiteten Oxydation des Alkohols durch den Sauerstoff der Luft Sauerstoffäther gebildet wird, und ganz neuerlich entdeckte er, dass auch ganz alte Rhein - und Frankenweine Sauerstoffäther enthalten. In diesen entsteht er wahrscheinlich durch eine partielle Oxydation des in ihnen enthaltenen Alkohols.

Eigenschaften. Der Aether ist eine farblose, sehr bewegliche (dünnflüssige) tropfbare Flüssigkeit von 0,713 spec. Gewicht bei + 20° Cels. (das spec. Gew. des officinellen Aethers, welcher noch etwas Alkohol und Wasser enthält, ist = 0,73 bis 0,74) und so flüchtig, dass er schon bei ungefähr + 36° siedet, und sein Dampf bei + 18° Cels. eine Quecksilbersäule von

14 Zoll Höhe trägt; er verdampft daher sehr schnell an der Luft und bringt dadurch einen hohen Grad von Kälte hervor: bei — 31° Cels. fängt er an, in weissen, glänzenden Blättern zu krystallisiren, und bei — 44° erstarret er ganz zu einer weissen, festen krystallischen Masse. Sein Dampf ist 37mal schwerer als Wasserstoffgas oder nahe $2\frac{1}{2}$mal so schwer als die atmosphärische Luft. Er ist ein Nichtleiter der Elektricität, bricht das Licht sehr stark, hat einen eigenthümlichen, starken, durchdringenden Geruch, einen scharfen, brennenden, süsslichen und dabei kühlenden Geschmack und reagirt weder sauer, noch alkalisch. Er ist sehr leicht entzündlich — selbst in der Entfernung von einem brennenden Körper — und sein Dampf verbrennt mit heftiger Explosion, wenn er mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoffgas vermengt ist: 1 Atom Aether verzehrt beim Verbrennen 12 Atome Sauerstoff und bildet damit 2 Atome Kohlensäure und 5 Atome Wasser — ein Beweis, dass er, da 1 Atom Aether 37 wiegt, aus 2 Atomen Kohlenstoff, 5 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff besteht, also C^2H^5O oder $C^2H^4 + HO$ ist.

Der Aether absorbirt eine grosse Menge atmosphärischer Luft und verbindet sich nach und nach mit dem Sauerstoff derselben chemisch zu Essigsäure und Wasser; er muss daher zum Gebrauche in mehreren kleinen, von ihm voll gefüllten und gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. Wasser und Aether lösen sich gegenseitig in geringer Menge auf; 10 Theile Wasser nehmen 1 Theil Aether und 10 Theile Aether 1 Theil Wasser auf. Die Auflösung des Aethers in Wasser hat 0,95 spec. Gew. und kocht bei + 40° C., wobei der Aether überdestillirt. Die Auflösung des Wassers in Aether kann nur durch Destillation über Chlorcalcium zersetzt werden. Alkohol und Aether mischen sich in allen Verhältnissen mit einander. Wasser zersetzt diese Mischung wieder, weil es den Alkohol stärker anzieht, aber es geht ein grosser Theil Aether mit an das Wasser über.

Die 3 Salzzeuger (Chlor, Jod und Brom) werden vom Aether in grosser Menge aufgenommen. Eine Auflösung von 1 Theil Jod und 10 Theilen Aether wird als Arzneimittel gebraucht; sie heisst *Aether jodatus*.

Schwefel und Phosphor werden vom Aether nur in geringer Menge aufgelöst. Die Auflösung des Phos-

phors in Aether, *Aether phosphoratus* genannt, wird ebenfalls als Arzneimittel angewendet und auf die Art bereitet, dafs man 1 Theil fein zertheilten Phosphor (f. oben S. 37), den man, um ihn nicht zwifchen Druckpapier abtrocknen zu dürfen, durch Abfpülen mit etwas Alkohol von dem adhärirenden Waffer befreien kann, mit 60 Theilen Aether von 0,71 fpec. Gewicht ½ Stunde lang in einem verfchloffenen Gefäfse fchüttelt und dann 24 Stunden lang an einem kalten Orte ftehen läfst, worauf der Aether von dem ungelöften Phosphor abgegoffen und in ganz kleinen, wohl verfchloffenen Gläfern an einem kühlen und dunkeln Orte aufbewahrt wird. Die Auflöfung ift farblos, leuchtet im Dunkeln (befonders ftark, wenn fie auf Zucker getröpfelt und diefer in warmes Waffer geworfen wird), wird in der Luft fauer und läfst beim Vermifchen mit Waffer oder Alkohol Phosphor fallen. Sie ift als Arzneimittel ein fchlechtes und fehr gefährliches Präparat.

Der Aether löfet endlich auch viele derjenigen organifchen Subftanzen auf, welche keinen oder nur wenigen Sauerftoff enthalten, z. B. die fetten und ätherifchen Oele, verfchiedene Harze, Cautfchuk, einige Pflanzenalkaloide u. f. w.

Prüfung. Der zum medicinifchen Gebrauche beftimmte Aether mufs alle die angegebenen Eigenfchaften befitzen, darf Lackmus nicht röthen, fich beim Schütteln mit einem gleichen Volumen Waffer in einer, in etwa 20 gleiche Raumtheile abgetheilten, Glasröhre nicht bedeutend vermindern, und mufs in einem Uhrgläschen an der Luft fchnell verdampfen, ohne eine wäfferige oder ölige Flüffigkeit zurückzulaffen.

Anwendung. Der Aether wird nicht blofs als belebendes und erregendes Arzneimittel, fondern auch bei phytochemifch - analytifchen Unterfuchungen als Auflöfungsmittel der in ihm löslichen Subftanzen angewendet. Auch bedient man fich feiner in mehrern Fällen zur Erregung künftlicher Kälte, die dadurch hervorgebracht wird, dafs er leicht verdampft und beim Verdampfen fehr viel Wärme bindet.

c) Alkohol. *Alcohol.*

Synonyme. Spiritus, Weingeift, *Spiritus vini,* in fehr gewäffertem Zuftande: Branntwein, (*Vinum uftum*) *Aqua vitae.*

Gefchichte. Der Alkohol (ein arabifches Wort, welches das *Feinfte* bedeutet) ift der wirkfame (brennbare, belebend und beraufchend wirkende) Beftandtheil aller gegohr-

nen Flüſſigkeiten, namentlich des Weins. Die Abſcheidung deſſelben aus letzterem durch Deſtillation (das Weinbrennen oder die Darſtellung des gebrannten Weins (*Vinum adustum*) — des Branntweins —) lehrte im 12ten Jahrhunderte *Albucaſis*. *Thaddäus*, ein Arzt aus Florenz und Profeſſor in Bologna, empfahl zuerſt den Weingeiſt als Arzneimittel und führte ſeine Anwendung zur Bereitung geiſtiger Medicamente ein. *Raimond Lull*, welcher im 13ten Jahrhunderte lebte, rühmte die Kräfte des Weingeiſtes noch mehr, concentrirte denſelben durch Behandlung mit Potaſchenkali und nannte ihn zuerſt in dieſem Zuſtande *Alkohol*. Im 14ten Jahrhunderte war die Bereitung und der von *Lull* empfohlene Gebrauch des Weingeiſtes allgemein bekannt; im 15. Jahrhundert wuſste man ſchon, denſelben aus Bier und anderweiten gegohrnen Getreideauszügen darzuſtellen, und im 18ten Jahrhunderte fing man an, ſich zu ſeiner Bereitung auch der Kartoffeln (d. h. des gegohrnen Kartoffelbreies) zu bedienen.

Das Verfahren, den Alkohol möglichſt rein, d. h. waſſerfrei darzuſtellen, beſtand bis 1796 darin, daſs man den durch Deſtillation des Branntweins gewonnenen Weingeiſt ſo oft mit trockenem Weinſteinkali ſchüttelte, bis dieſes von demſelben nicht mehr gefeuchtet wurde und dann dieſe ſo entwäſſerte Flüſſigkeit (die man *Spiritus vini alcaliſatus* nannte) noch einmal deſtillirte. Dann aber zeigte *Lowitz* (ſ. *Crell's* chem. Annal. 1796 Bd. 1. S. 195), daſs der auf dieſe Art concentrirte Weingeiſt von 0,815 ſpec. Gewichte, der den Namen *Spiritus vini tartariſatus* führte, noch 9 Procent Waſſer enthalte (= 2 Atomen Alkohol + 1 Atom Waſſer) und daſs derſelbe erſt durch Rectification über geglühte und gepulverte Potaſche völlig entwäſſert und dadurch auf das ſpec. Gewicht von 0,791 gebracht werden könne. *Richter* (ſ. deſſen Abhandlung im Berliner Jahrb. f. d. Pharm. 1799. S. 83 ff.) fand im J. 1797, daſs waſſerfreies Chlorcalcium ſich zur totalen Entwäſſerung des Weingeiſtes beſſer eigne, als die geglühte Potaſche. *Hensmann* (ſ. deſſen Denkſchrift über die geiſtigen Flüſſigkeiten, aus d. Franz. überſ. von *Brandes* 1826) will zwar gefunden haben, daſs dieſes Salz, welches eine groſse Neigung hat, Kalk aufzunehmen und damit ein baſiſches Salz zu bilden, in Folge dieſer Tendenz einen Theil ſeines Chlors an den Alkohol entlaſſe und damit etwas Chloräther bilde: doch hat bis jetzt noch kein Chemiker dieſe Angabe beſtätigt. Auch *Dubuc* will eine Veränderung des Alkohols beim Abziehen deſſelben über Potaſche, Natron, Chlorcalcium, Glauberſalz, Gyps u. ſ. w. wahrgenommen haben und empfiehlt, ſtatt dieſer Subſtanzen, eine recht reine, trockene Thonerde anzuwenden. Jene Behauptung und dieſer Vorſchlag bedürfen jedoch ebenfalls einer nähern Prüfung. Ein mechaniſches Entwäſſerungsmittel entdeckte der berühmte v. *Sömmerring* (ſ. *Kaſtner's* Archiv Bd 1); daſſelbe beſteht darin, daſs man den Weingeiſt in eine von allem Fette befreite und mit Hauſenblaſen-Auflöſung überzogene Rinds- oder Kalbsblaſe füllt, dieſe luftdicht verbindet und an einem warmen Orte, z. B. in der Nähe eines geheizten Stubenofens, aufhängt, wo dann das Waſſer des Weingeiſtes durch die Blaſe verdunſtet, während der Alkohol deſ-

ſelben zuletzt waſſerfrei zurückbleibt. Nach *Geiger* und *Planiova* (ſ. Magazin für Pharm. Bd 10. S. 43 und Bd 11. S. 141) aber ſoll der auf dieſe Art entwäſſerte Alkohol noch 2 — 3 Procent Waſſer enthalten. Dieſer Entwäſſerungs-Proceſs gehet nur in trockener Luft ſchnell von Statten und kann daher ſehr beſchleunigt werden, wenn man mehrere mit Weingeiſt (von 75 bis 80 Pc. Alkoholgehalt) gefüllte Blaſen in einem Faſſe aufhängt, deſſen Boden mit gebranntem Kalk bedeckt iſt; dieſer abſorbirt den Waſſerdunſt und erhält die Luft ſtets trocken.

Blagden und *Gilpin* (ſ. *Philoſophic. Transactions* 1794), *Richter*, *Tralles* (ſ. *Gilbert's* Annal. d. Phyſ. Bd. 38. S. 386) und *Meiſsner* (ſ. deſſen Aräometrie in ihrer Anwendung auf Chemie und Technik. Wien 1816) beſtimmten die ſpecifiſchen Gewichte der nach Volumen- und Gewichtsprocenten gemachten Miſchungen aus Alkohol und Waſſer und entwarfen Tabellen hierüber, welche den Alkoholgehalt jeder dieſer Miſchungen, wenn das ſpec. Gewicht derſelben erforſcht iſt, genau angeben. Die weiter unten folgenden Tabellen von Meiſsner werden dem pharmaceutiſchen Chemiker ſowohl beim Einkaufe des Branntweins, als auch bei der Deſtillation deſſelben von groſsem Nutzen ſeyn.

Gröning benutzte zuerſt im J. 1822 (ſ. *Schweigger's* Journal, neue Reihe. Bd. 9. S. 48.) die ſchon längſt früher bekannte Erfahrung: daſs alkoholhaltiges Waſſer bei niedrigern Temperaturgraden ſiedet, als reines Waſſer, um das Thermometer als Alkoholometer anzuwenden. Wird nämlich ſehr waſſerhaltiger Alkohol deſtillirt, ſo iſt der übergehende Theil ſtets reicher an Alkohol, als der, welcher im Deſtillirapparate zurückbleibt. Die Temperatur, bei welcher die alkoholhaltige Flüſſigkeit kocht, erhält ſich eine Zeit lang unverändert, bis ein groſser Theil der im Deſtillirgefäſse enthaltenen Flüſſigkeit abgedampft iſt, wo alsdann die Temperatur allmählig, jedoch mit anfänglich längern und nachher kürzern Pauſen bis zum Siedpunkt des Waſſers ſteigt. Befeſtigt man daher in dem Tubulus des Helms der Deſtillirblaſe ein Thermometer ſo, daſs die Kugel deſſelben von den aufſteigenden Dampfen umſpielt wird, ſo läſst ſich aus der Temperatur, die das Thermometer zeigt, erſtlich der Alkoholgehalt der kochenden Flüſſigkeit und zweitens der Alkoholgehalt des aufſteichenden Dampfes oder der ſich condenſirenden und abdeſtillirenden Flüſſigkeit ziemlich genau beſtimmen. *Gröning* hat zu dieſer Beſtimmung die folgende Tabelle ausgearbeitet, auf welcher die Zahlen der erſten Columnen die Temperatur, die der zweiten den Alkoholgehalt der kochenden Flüſſigkeit und die der dritten den Alkoholgehalt des Dampfes oder des Deſtillats bedeuten.

Temperatur nach Reaumur	Alkoholgehalt der kochend. Flüſſigkeit	Alkoholgehalt des Deſtillats
+ 61,75	92°	93°
62	90	92
62,25	85	91,50
62,50	80	90,50
63	75	90
63,50	70	89
64	65	87
65	50	85
66	40	82
67	35	80
68	30	78
69	25	76
70	20	71
71	18	68
72	15	66
73	12	61
74	10	55
75	7	50
76	5	42
77	3	36
78	2	28
79	1	13
80	0	0

Dieſe Alkoholgehalte bedeuten Volumprocente der Flüſſigkeit bei + 12,50 Reaumur oder + 15,55 Celſ.

Auch um die Reinigung des Weingeiſtes, d. h. um die Befreiung deſſelben von riechenden Stoffen, welche, wie z. B. das ſchon von *Glauber* (ſ. *Secreta ſpagirica P. I.*) gekannte und von *Körte* (ſ. *Schweigger's* Journ. f. Chem. Bd. I. S. 273.) 1811 näher unterſuchte *Fuſelöl*, nicht zu ſeiner Miſchung gehören, machte ſich zuerſt *Lowitz* verdient, indem er zeigte, daſs gemeiner Kornbranntwein durch Behandlung mit Kohlenpulver auf das vollkommenſte von ſeinem übeln Geruche und Geſchmacke befreit werden könne (ſ. *Crell's* chemiſche Annal. J. 1788. Bd. 2. S. 131.). Dieſe Entdeckung wurde von allen Chemikern beſtätigt und ſie führte zu der Ueberzeugung, daſs der Alkohol jeder Branntweinart von ein und derſelben Beſchaffenheit ſey. Im J. 1806 entdeckte *Döbereiner*, daſs auch *Chlorkalk* das Fuſelöl des Branntweins zerſtöre. *Zeiſe* und *Bucholz* (ſ. *Trommsdorf's* neues Journ. Bd. 7. St. 1. S. 145.) prüften dieſe Erfahrung und fanden, daſs 1 Quentchen Chlorkalk hinreiche, um 88 Unzen Branntwein jede Spur von Fuſel zu nehmen.

Die Zuſammenſetzung des Alkohols wurde erſt im Jahr 1784 von *Lavoiſier* (ſ. *Crell's* Annal. 1790. Bd. 1. S. 518) ausgemittelt, das quantitative Verhältniſs ſeiner Beſtandtheile aber erſt genauer von *Sauſſure* und noch genauer von *Dumas* und *Boullay* (ſ. *Poggendorff's* Annal. Bd. 12. S. 93. ff.) erforſcht. *Döbereiner* (ſ. deſſen Schrift: zur Gährungschemie und ſeine Beiträge zur phyſ. Chemie Heft 1 und 2) beſtimmte durch Verſuche die Quantität des Alkohols, welche aus einer gegebenen Menge Zuckers im Prozeſſe der Gährung

hervorgehet, so wie auch die Menge des Sauerstoffs, welche zur Umwandlung des Alkohols in Essigsäure erforderlich ist.

Bildung und *Vorkommen*. Der Alkohol entsteht, 1) wenn im Wasser aufgelöster Zucker durch Ferment in Gährung gesetzt wird, und 2) wenn Aether im Entwickelungsmomente mit Wasser in Berührung kommt, z. B. beim Erhitzen der Schwefelweinsäure mit Wasser. Im Prozesse der Gährung zerfällt der Zucker ($= C^3H^6O^6$) durch die Reaction des Ferments in gleiche Atome Kohlensäure (CO^4) und Alkohol ($C^2H^6O^2$); erstere entweicht gasförmig und letzterer bleibt in dem Wasser aufgelöst zurück, damit eine weinige Flüssigkeit bildend, aus welcher der Alkohol durch Destillation abgeschieden wird. Diese Abscheidung geschieht im Grofsen — in den Weinbrennereien —; man wendet dazu grofse kupferne Destillirblasen an, welche entweder unmittelbar oder durch mehrere Condensationsgefäfse mit einem Kühlapparate verbunden sind (man lese hierüber nach: *Hermbstädt's* Branntweinbrennerei. Berlin 1824.). Das Destillat, welches von diesen Destilliranstalten aus in den Handel kommt, ist Alkohol, der noch 44 bis 66 Procent Wasser enthält und heifst Branntwein und zwar *Frucht-*, *Korn-* oder *Getreide-Branntwein*, wenn er aus Bier oder der gegohrnen Maische von Getreide (Waizen, Roggen, Gerste u. s. w.) bereitet worden; *Kartoffelbranntwein*, wenn er aus gegohrenem Kartoffelbrei abstammt, und *Wein-* oder *Franzbranntwein*, auch *Coignac*, wenn er aus Wein gewonnen worden. Man bereitet, aufser diesen, noch andere Branntweinarten und zwar 1) aus gegohrnen Pflaumen die *Slivovitza*, 2) aus gegohrnen Kirschen das *Kirschwasser*, 3) aus gegohrnem Reis und den Samen (oder Safte) der Areca-Palme den *Arac*, 4) aus dem gegohrnen Safte des Zuckerrohrs den *Rum*, 5) aus gegohrnem Zuckersyrup die *Taffia* u. s. w. Jede dieser verschiedenen Arten von Branntwein enthält, aufser Alkohol und Wasser, ein eigenthümliches riechendes Oel und nicht selten auch kleine Mengen von Essigsäure, Essigäther, Ammoniak, Blausäure oder andere ähnliche, theils präexistirende, theils erst im Prozesse der Gährung erzeugt werdende, flüchtige Stoffe, welche den eigenthümlichen Geruch und Geschmack, so wie auch sehr oft den merkantilischen Werth jeder Branntweinart bedingen.

Officineller Alkohol. Der zum pharmaceutischen Gebrauche bestimmte Alkohol wird aus dem wohlfeilsten Branntweine, welcher im Handel vorkommt, dargestellt. Letzterer wird zu dem Ende erst gereinigt, d. h. von jedem der oben genannten fremdartigen Stoffe befreit und dann, um ihn mehr oder weniger zu entwässern, ein oder mehrere Male der Destillation unterworfen. Man nennt ihn in diesem gereinigten und partiell entwässerten Zustande *Weingeist* (*Spiritus Vini*); die Pharmacopöen verlangen von demselben 3 Arten, nämlich *rectificirten* (*Spiritus vini rectificatus*), *höchst rectificirten* (*Spiritus vini recti-*

ficatiſſimus) und *alkoholiſirten Weingeiſt* (*Spiritus vini alcoholiſatus*) und fordern, daſs das ſpecifiſche Gewicht des erſten = 0,895—0,905, des zweiten = 0,835—845 und des dritten = 0,810—0,820 ſey. Nach den vorhandenen, von *Richter*, *Tralles*, *Meiſsner* u. A. entworfenen Tabellen über das ſpecifiſche Gewicht der Miſchungen aus Alkohol und Waſſer, ſoll alſo der rectificirte Weingeiſt ungefähr 56, der höchſt rectificirte 84 und der alkoholiſirte 91 (Gewichts-) Procent Alkohol enthalten. Weingeiſt von 56 p. c. iſt ſchwach und heiſst anderwärts *einfacher* Weingeiſt (*Spiritus vini ſimplex*), das Prädicat *rectificirt* wird nur einem Weingeiſte von 0,863 ſpec. Gewichte oder 72 Procent Alkoholgehalt beigelegt. Wir haben dann 4 Arten von Weingeiſt, wovon jede eine proportionale Miſchung von Alkohol und Waſſer iſt, denn es beſteht der Weingeiſt

1)	von	56	Proc.	aus	4	At.	Waſſer	und	1	At.	Alkohol
2)	—	72	—	—	2	—	—	—	1	—	—
3)	—	84	—	—	1	—	—	—	1	—	—
4)	—	91	—	—	1	—	—	—	2	—	—

Darſtellung. In Deutſchland wird jede Art des zum pharmaceutiſchen Gebrauche beſtimmten Weingeiſtes aus Korn- oder Kartoffelbranntwein dargeſtellt. Dieſer wird zu dem Ende erſt gereinigt, d. h. entfuſelt und von anderweiten fremdartigen Stoffen befreit, und dann durch Deſtillation partiell entwäſſert.

Das beſte Verfahren, den Branntwein zu reinigen, beſteht darin, daſs man denſelben mit ungefähr $\frac{1}{32}$ ſeines Gewichtes gepulverter, gut ausgeglühter, Knochenkohle, oder, noch beſſer, Blutlaugenkohle in Berührung ſetzt, damit ſchüttelt, 6—12 Stunden lang in einem bedeckten Gefäſse ſtehen läſst und dann abſeiht. Der durch dieſe Behandlung entfuſelte und auch vom brenzlichen Oele befreite Branntwein wird hierauf, wenn er ganz rein riecht, für ſich, oder wenn er (auch nur ſchwach und entfernt) nach Eſſigäther oder Blauſäure (wie das über bittere Mandeln abgezogene Waſſer) riecht, mit einer kleinen Menge Potaſchenauflöſung vermiſcht deſtillirt.

Man unternimmt die Deſtillation des gereinigten Branntweins, wie die des Waſſers (ſ. S. 83 u. 84), in einer mit zinnernem oder verzinntem Helme und zinnerner Kühlröhre verſehenen kupfernen Deſtillirblaſe. Man füllt mit demſelben dieſe bis auf $\frac{2}{3}$, höchſtens $\frac{3}{4}$

ihres Raumes an, verbindet ſie, mit auf Papierſtreifen geſtrichenem Mehlkleiſter lutirend, dampfdicht mit dem Helme und der Kühlröhre, legt an dieſe eine Glasflaſche, deren Capacität (Inhalt) bekannt iſt, als Vorlage unlutirt an und erhitzt hierauf den Inhalt der Blaſe durch Kohlenfeuer bis zu der Temperatur, bei welcher die Flüſſigkeit ſiedet und der im Kühlrohr condenſirte Dampf derſelben von der Stärke eines dünnen Fadens in die Vorlage abfließt (deſtillirt). Man unterhält dieſe (am ſicherſten durch ein, in den Tubulus des Helms luftdicht eingeſetztes, Thermometer zu beobachtende) Temperatur ſo lange, bis $\frac{1}{4}$ des Branntweins, oder ſo viel übergegangen iſt, daſs das ſpec. Gewicht des Deſtillats bei + 20° Celſ. nicht über 0,860 geht, welches dann als *Spiritus vini rectificatus*) von nahe 72 pr. c. Alkoholgehalt) aufbewahrt wird. Das hierauf (bei einer um 5—6 Grad höhern Temperatur) deſtillirende zweite Viertel des Branntweins iſt, wenn es das ſpec. Gewicht von 0,895 bis 0,905 hat, einfacher Weingeiſt oder *Spiritus vini rectificatus* der preuſs. Pharmacopöe, von nahe 56 pr. c. Alkoholgehalt. Der zuletzt (bei einer ſich immer mehr dem Siedepuncte des Waſſers nähernden Temperatur) übergehende Theil iſt Branntwein, der für ſich aufgeſammelt und als ſolcher zu einer neuen Deſtillation aufgehoben wird. Der Rückſtand in der Blaſe iſt Waſſer (Pflegma).

Um höchſt rectificirten Weingeiſt zu erhalten, wird entweder der rectificirte oder auch der einfache Weingeiſt einer zweiten Deſtillation unterworfen und bei mäſsigerm Kohlenfeuer von erſterm $\frac{3}{4}$, von letzterem aber nur $\frac{1}{3}$ oder ſo viel abgezogen, daſs das Deſtillat ein ſpec. Gewicht von 0,830 oder höchſtens 0,840 bekommt. Die hierauf, bei fortgeſetzter Deſtillation, übergehende Flüſſigkeit iſt anfangs einfacher und zuletzt ſehr gewäſſerter Weingeiſt, welcher für eine neue Rectification aufgeſammelt wird. Weingeiſt von 0,830 Eigenſchwere enthält nahe 84 bis 85 Gewichts-Procent Alkohol und wird darum höchſt rectificirt genannt, weil er durch wiederholte Deſtillation für ſich nicht weiter entwäſſert werden kann. Um ihm noch einen Theil (die Hälfte) ſeines Waſſers zu entziehen und ihn in alkoholiſirten Weingeiſt zu verwandeln, wird er, d. h. der höchſtrectificirte Weingeiſt, in einem verſtopften Gefäſse mit dem ſechzehnten Theile ſeines Gewichtes des trockenſten Potaſchenkalis geſchüttelt und dieſe

Operation wiederholt, bis endlich das Potafchenkali nicht mehr zerfliefst oder feucht wird, fondern trocken bleibt, worauf die von diefem abgegoffene geiftige Flüffigkeit deftillirt wird, fo dafs von 3 Theilen derfelben 2 Theile übergehen und das Deftillat, welches man befonders auffängt und als alkoholifirten Weingeift (Weinalkohol) in gut verfchloffenen Gläfern aufbewahrt, das fpec. Gewicht von 0,810 oder höchftens 0,820 habe.

Ganz wafferfrei kann der Weingeift nur dadurch erhalten werden, dafs man alkoholifirten Weingeift über trockenes Potafchenkali, oder höchftrectificirten Weingeift über Chlorcalcium abzieht. Bei Anwendung des erftern Entwäfferungmittels verfahre man auf folgende Art. Man gebe in einem geräumigen Glaskolben oder in eine Deftillirblafe fo viel feingepulvertes, frifchgeglühtes Potafchenkali (*Sal Tartari*), dafs das Deftillirgefäfs damit bis zu $\frac{2}{3}$ feines Raumes angefüllt wird, und fetze hierauf foviel alkoholifirten Weingeift (von 91. p. c. Alkoholgehalt) hinzu, als das Alkali in feine Zwifchenräume aufzunehmen im Stande ift, wozu gewöhnlich halb fo viel, als das Gewicht des Alkali beträgt, hinreicht. Man lutire auf das Deftillirgefäfs einen *trockenen* Helm, verbinde den Schnabel deffelben mit der Kühlröhre, lege an diefe eine *trockene* Vorlage und fchreite, nach etwa 24 Stunden, zur Deftillation. Man gebe nur fchwaches Kohlenfeuer, regiere diefes, wenn die Deftillation beginnt, fo, dafs ungefähr alle 2 Secunden ein Tropfen dem andern folgt und erhalte diefe Temperatur, bis die Tropfen langfamer auf einander folgen, was der Fall feyn wird, wenn die Hälfte des Alkohols übergegangen ift. Jetzt wechfele man fchnell die Vorlage und hebe das erfte Deftillat, wenn es, bei + 20° Celf., das fpec. Gewicht von 0,791 hat, in trockenen wohl verfchloffenen Glasflafchen unter dem Namen: *abfoluter Alkohol* (*Alcohol abfolutus*) auf. Man fetze die Deftillation bei etwas ftärkerem Feuer fort, fo lange, bis zuletzt blofses Waffer übergeht, und benutze diefes zweite Deftillat als einfachen oder rectificirten Weingeift, je nachdem es das fpec. Gewicht der einen oder andern Art deffelben hat. Der Rückftand im Deftillirgefäfse, der meiftens noch pulverig und trocken erfcheint, kann entweder noch einmal zur Entwäfferung von Weingeift gebraucht, oder als Potafchenkali anderweit benutzt werden.

Will man Chlorcalcium als Entwäſſerungsmittel des Weingeiſtes anwenden, ſo übergieſse man daſſelbe in ſeinen grob zerſtoſsenem und durch glühendes Schmelzen von allem Waſſer befreiten Zuſtande mit ſeinem gleichen Gewicht höchſt rectificirtem Weingeiſt (von etwa 84 p. c. Alkolgehalt) und laſſe das Ganze in einem leicht verſchloſſenen Gefäſse einige Stunden lang ſtehen, damit das Chlorcalcium ſich auflöſe. Man gieſse dann die klare Auflöſung in einem gläſernen oder kupfernen Deſtillirapparat und deſtillire von derſelben durch Kohlenfeuer das halbe Volumen von dem angewendeten Weingeiſte ab. Das Deſtillat iſt, wenn es bei + 20° Celſ. das ſpec. Gewicht von 0,791 hat, abſoluter Alkohol. Man ſetze, nachdem eine andere Vorlage angelegt worden, die Deſtillation ſo lange fort, bis endlich Waſſer übergeht, beſtimme das ſpec. Gewicht dieſes zweiten Deſtillats und benutze dieſes als Weingeiſt von der durch das ſpec. Gewicht angezeigten Stärke. Der Rückſtand im Deſtillirgefäſse iſt Chlorcalcium mit Waſſer und noch etwas Alkohol verbunden: man übergieſse denſelben, während er noch heiſs iſt, mit etwas Waſſer, damit er ſich auflöſe, verdampfe dann die Auflöſung in einem eiſernen Keſſel bis zur Trockne, erhitze das trockene Salz bis zum Schmelzen und bewahre es, in einem luftdicht verſchloſſenen Glaſe, zu fernerem Gebrauche auf.

Auch gebrannter Kalk entwäſſert den Weingeiſt total; 1 Theil deſſelben reicht hin, um 2 Theile Weingeiſt von 84 pc. Alkoholgehalt zu entwäſſern (denn $CaO + (C^2H^6O^2 + HO) = (CaO + HO) + C^2H^6O^2$).

In vielen Laboratorien unternimmt man die Deſtillation des Branntweins, des Weingeiſtes und des Lowitz'ſchen abſoluten Alkohols in dem Waſſerbade (ſonſt *Marienbad* genannt), und dieſs iſt in der That auch das zweckmäſsigſte Verfahren, welches alle Pharmaceuten befolgen ſollten, denn es macht alle Vorſicht bei der Feuerung, um eine beſtimmte Temperatur hervorzubringen und gleichmäſsig zu erhalten, entbehrlich. Legt man in die Blaſe, woraus jene Flüſſigkeiten abdeſtillirt werden, einen Bündel von locker aufgerolltem Meſſingdraht oder Drehſpäne von Zinn, ſo wird die in die Blaſe eindringende Wärme ſchnell durch die ganze Flüſſigkeit verbreitet und dadurch die Deſtillation in hohem Grade beſchleunigt. Daſs bei dieſer Arbeit der Kühlapparat ſtets mit kaltem Waſſer beſchickt werden

müſſe, verſteht ſich von ſelbſt. — Von groſsem Nutzen bei der Deſtillation des Branntweins und Weingeiſtes iſt der von *Gröning* empfohlene Gebrauch der Dampfthermometer, wie ſolche jetzt von dem Hrn. Dr. *Körner* hier (in Jena) verfertigt werden.

Erklärung. Der Alkohol iſt flüchtiger, d. h. er ſiedet bei einer niedrigern Temperatur, als das Waſſer, und gehet daher bei der Deſtillation der wäſſerigen Flüſſigkeiten, welche ihn enthalten, zuerſt über. Er hat aber eine groſse Verwandtſchaft zum Waſſer und wird von dieſem gegenſeitig ſo ſtark angezogen, daſs ſeine Flüchtigkeit im hohen Grade vermindert und dadurch ſein Siedepunkt bis zu Temperaturen hinaufgerückt wird, bei welchen die Tenſion des Waſſers (ſ. S. 85 und 86) ſo groſs iſt, daſs dieſes für ſich ſchon in beträchtlicher Menge verdampft, in Berührung mit Alkoholdampf aber, welcher ſich gegen Waſſer wie ein völlig leerer Raum verhält (wenn ſeine Expanſivkraft gleich dem Drucke einer Queckſilberſäule von 28 Zoll Höhe iſt) bis zum Sieden kommt und mit dieſem in demſelben Menge-Verhältniſſe verdampft, in welchem ſeine Maſſe über die des Alkohols zunimmt. Daher geben alle Miſchungen aus Alkohol und Waſſer bei der Deſtillation für ſich nie reinen, ſondern ſtets mehr oder weniger waſſerhaltigen Alkohol: und eine Miſchung aus gleichen Atomen beider Flüſſigkeiten kann nicht mehr durch bloſse Deſtillation, ſondern nur durch Behandlung mit Subſtanzen entwäſſert werden, welche das Waſſer ſtärker anziehen, als daſſelbe von dem Alkohol angezogen wird. Solche Subſtanzen ſind, wie bereits angegeben worden, Potaſchenkali, Chlorcalcium, gebrannter (ungelöſchter) Kalk u. a. m. — Die Entwäſſerung des Weingeiſtes nach *Sömmerring's* Methode iſt ein capillarer Proceſs und bedingt durch den Umſtand, daſs thieriſche Blaſen das Waſſer mit gröſserer Kraft aufſaugen, als den Alkohol (weil ihre *natürliche* Function im Filtriren wäſſeriger Flüſſigkeiten beſteht). Eben ſo kann nach *P. de Charmes* der bei gewöhnlicher Temperatur ſich bildende Dampf vom wäſſerigen Alkohol durch Salze, welche das Waſſer begierig anziehen, ſo entwäſſert werden, daſs der Alkohol zuletzt faſt ganz rein zurückbleibt (ſ. *Annal. d. Chim. et de Phyſ. T. 29. p. 328.*) — Was die Reinigung des Branntweins, d. h. die Befreiung deſſelben von ſeinem Fuſelöl u. ſ. w. durch Kohle betrifft, ſo beruht dieſelbe auf der allen poröſen Körpern zukommenden Eigenſchaft, Subſtanzen, welche in irgend einer elaſtiſchen oder tropfbaren Flüſſigkeit nur mechaniſch aufgelöſt oder gleichſam ſchwimmend enthalten ſind, anzuziehen und in ihre Zwiſchenräume (Poren) aufzunehmen. Das Kali, welches man auf den entfuſelten Branntwein einwirken läſst, zieht die zuweilen in demſelben enthaltene Eſſigſäure und Blauſäure an und zerſetzt auch den Eſſigäther, wenn dieſer vorhanden war. Enthält ein Branntwein, wie z. B. der aus gegohrnem Runkelrübenſafte bereitete, Ammoniak, ſo kann dieſes durch Schwefelſäure gebunden und ſo fixirt werden, daſs es bei der Deſtillation im Phlegma zurückbleibt.

Eigenſchaften. Der reine oder abſolute Alkohol iſt eine waſſerhelle, farbloſe, ſehr bewegliche

Flüſſigkeit von 0,791 ſpec. Gewichte (bei + 20° Celſ.). Er riecht durchdringend und angenehm geiſtig, ſchmeckt brennend, wirkt berauſchend und reagirt weder alkaliſch noch ſauer. Er leitet nicht merklich die Elektricität, bricht ſtark das Licht und phosphorescirt, wenn er im Dunkeln erwärmt wird. Bei einer Kälte von — 79° Celſ. will *Hutton* (ſ. *Schweigger's* Journ. Bd. 19. S. 301) ihn zum Gefrieren gebracht und dadurch in 3 verſchiedene, über einander geſchichtete, Subſtanzen zerlegt haben: er ſiedet unter einem Drucke von 28 par. Zoll Queckſilberhöhe bei + 78,5° Celſ. und verwandelt ſich in einen farbloſen Dampf (Alkoholgas), welcher bei dieſer Temperatur den 460fachen Raum des kochendheiſsen Alkohols einnimmt. Das ſpec. Gewicht des Alkoholdampfes verhält ſich zu dem des Waſſerſtoffgaſes bei gleicher Temperatur und Preſſion, wie 23 : 1. Dieſer Dampf iſt höchſt brennbar und verbrennt, wenn er mit Sauerſtoffgas vermiſcht und durch den elektriſchen Funken oder einen brennenden Körper entzündet wird, mit heftiger Exploſion, wobei er, wie das ölbildende Gas, ſein 3faches Volumen Sauerſtoffgas abſorbirt und ſein doppeltes Volumen Kohlenſäuregas und Waſſer giebt. Auch der tropfbare Alkohol iſt ſehr brennbar (weil er ſtets mit einer Atmoſphäre von Alkoholgas bedeckt iſt) und verbrennt ziemlich raſch mit ſehr groſser Flamme und ohne einen Rückſtand zu laſſen. Aus der Menge des hierbei verzehrt werdenden Sauerſtoffgaſes und aus der Quantität der Produkte (der Kohlenſäure und des Waſſers) ſeines Verbrennens hat man, nach vorhergegangener Ausmittelung ſeines Atomengewichtes, welches 46 iſt, ſeine Zuſammenſetzung berechnet und aus dieſer die chemiſche Formel $C^2H^6O^2$ für ihn abgeleitet.

Anm. Im Prozeſſe der Gährung treten Alkohol und Kohlenſäure genau in dem Verhältniſſe von 46 : 44, dem Gewichte nach, auf. 46 Gewichtstheile Alkohol, durch Wärme in Dampf verwandelt, nehmen einen Raum ein, welcher genau ſo groſs wie das Volumen von 44 Gewichtstheilen Kohlenſäuregas bei derſelben Temperatur iſt, woraus hervorgeht, daſs im Prozeſſe der Gährung gleiche Atome oder gleiche Raumtheile Alkohol und Kohlenſäure gebildet werden.

Der Alkohol kann auf dreierlei Art verbrennen, nämlich *flammend*, *glühend* und *dunkel*. Beim flammenden Verbrennen nimmt er 12 Atome Sauerſtoff auf und bildet damit 2 Atome Kohlenſäure und 6 Atome Waſſer; beim glühenden Verbrennen (in der Glühlampe) abſorbirt er weniger, als 12 Atome Sauerſtoff und verwandelt ſich in brenzliche Eſſigſäure, Kohlenſäure und Waſſer; beim

dunkeln Verbrennen endlich verzehrt er nur 4 Atome Sauerstoff und bildet damit 1 Atom Essigsäure (Alkoholsäure) = $C^2H^3O^3$ und 3 Atome Wasser (s. *Döbereiner's* Beiträge zur phys. Chemie, Heft 1. S. 74.)

Will man sehen, wie Alkohol glühend verbrenne, so fülle man ein kleines Glasschälchen, z. B. ein Uhrglas, mit Sand, befeuchte diesen mit Alkohol oder höchst rectificirtem Weingeist und bedecke ihn hierauf mit irgend einer schwer schmelzbaren metallischen Substanz von poröser Beschaffenheit (z. B. Platinschwamm, Kobaltschwamm, Nickelschwamm oder gepulverten Braunstein), die zuvor in einem Löffelchen schwach erhitzt worden: die metallische Materie wird sogleich in lebhaftes Glühen gerathen und so lange fortglühen, als noch Alkohol vorhanden ist. Auf gleiche Art kann auch Aether und jede andere flüchtige brennbare Flüssigkeit glühend verbrennen, wobei sich die Temperatur oft bis zum Entflammen der Flüssigkeit steigert. Selbst an erhitzter Kohle und Holzasche verbrennen Alkohol und Aether, und es geschah einmal in dem Laboratorio des Herrn Prof. *Geiger*, dass dadurch (durch erhitzte Asche und Kohle) eine grosse Masse Aether plötzlich entzündet und das ganze Laboratorium in eine Hölle verwandelt wurde. (Ueber das glühende Verbrennen des Alkohols s. m. *Döbereiner's* Beitr. zur phys. Chem Heft 2. S. 87.)

Die Menge der Wärme, welche beim Verbrennen des absoluten Alkohols frei wird, beträgt von 1 Gewichtstheile desselben so viel, dass damit 65 Gewichtstheile Wasser vom Gefrierpunkte bis zum Siedpunkte erwärmt werden können.

Der Alkohol mischt sich mit dem Wasser in allen Verhältnissen und zwar unter Wärmeentwickelung und Verdichtung. Die Affinität zwischen beiden Flüssigkeiten ist so gross, dass der absolute Alkohol sogar aus der Luft Wasserdampf anzieht, und dass derselbe mehrere in ihm unauflösliche Salze und andere Substanzen aus dem Wasser und umgekehrt dieses viele Stoffe, welche nicht im Wasser auflöslich sind, aus dem Alkohol niederschlägt. Er erleidet bei seiner Vermischung mit $\frac{1}{2}$, 1, 2, 4 und mehr Atomen Wasser, ausser der Verdichtung, keine grosse Veränderung in seinen Haupteigenschaften und die verschiedenen Arten des officinellen Weingeistes, welche solche Mischungen sind, besitzen daher auch fast ganz die Eigenschaften des reinen Alkohols — nur in einem schwächern Grade. Man kann sie als Hydrate betrachten und, wenn sie Alkohol und Wasser in bestimmten Verhältnissen enthalten, $\frac{1}{2}$-, 1-, 2- u. s. w. *wasseratomigen Alkohol* nennen. Ihr Gehalt an Alkohol oder Wasser wird nach dem specifischen Gewichte geschätzt, wozu die darüber vorhandenen Tabellen dienen. Nachstehende Tabellen sind von *Meissner*.

Tabelle für die ſpec. Gewichte der Miſchungen aus Alkohol und Waſſer, nach Procenten des Gewichts.

Gewichtstheile		Specifiſches Gewicht bei + 17½° C.	Gewichtstheile		Specifiſches Gewicht bei + 17½° C.
Alkohols	Waſſers.		Alkohols	Waſſers.	
1,00	—	0,7932	0,49	0,51	0,9196
0,99	0,01	0,7960	0,48	0,52	0,9219
0,98	0,02	0,7988	0,47	0,53	0,9242
0,97	0,03	0,8016	0,46	0,54	0,9264
0,96	0,04	0,8045	0,45	0,55	0,9286
0,95	0,05	0,8074	0,44	0,56	0,9308
0,94	0,06	0,8104	0,43	0,57	0,9329
0,93	0,07	0,8135	0,42	0,58	0,9350
0,92	0,08	0,8165	0,41	0,59	0,9371
0,91	0,09	0,8196	0,40	0,60	0,9391
0,90	0,10	0,8225	0,39	0,61	0,9410
0,89	0,11	0,8252	0,38	0,62	0,9429
0,88	0,12	0,8279	0,37	0,63	0,9448
0,87	0,13	0,8304	0,36	0,64	0,9467
0,86	0,14	0,8329	0,35	0,65	0,9486
0,85	0,15	0,8353	0,34	0,66	0,9505
0,84	0,16	0,8376	0,33	0,67	0,9524
0,83	0,17	0,8399	0,32	0,68	0,9543
0,82	0,18	0,8422	0,31	0,69	0,9561
0,81	0,19	0,8446	0,30	0,70	0,9578
0,80	0,20	0,8470	0,29	0,71	0,9594
0,79	0,21	0,8494	0,28	0,72	0,9608
0,78	0,22	0,8519	0,27	0,73	0,9621
0,77	0,23	0,8543	0,26	0,74	0,9634
0,76	0,24	0,8567	0,25	0,75	0,9647
0,75	0,25	0,8590	0,24	0,76	0,9660
0,74	0,26	0,8613	0,23	0,77	0,9673
0,73	0,27	0,8635	0,22	0,78	0,9686
0,72	0,28	0,8657	0,21	0,79	0,9699
0,71	0,29	0,8680	0,20	0,80	0,9712
0,70	0,30	0,8704	0,19	0,81	0,9725
0,69	0,31	0,8729	0,18	0,82	0,9738
0,68	0,32	0,8755	0,17	0,83	0,9751
0,67	0,33	0,8781	0,16	0,84	0,9763
0,66	0,34	0,8806	0,15	0,85	0,9775
0,65	0,35	0,8831	0,14	0,86	0,9786
0,64	0,36	0,8855	0,13	0,87	0,9796
0,63	0,37	0,8879	0,12	0,88	0,9806
0,62	0,38	0,8902	0,11	0,89	0,9817
0,61	0,39	0,8925	0,10	0,90	0,9830
0,60	0,40	0,8948	0,09	0,91	0,9844
0,59	0,41	0,8971	0,08	0,92	0,9860
0,58	0,42	0,8994	0,07	0,93	0,9878
0,57	0,43	0,9016	0,06	0,94	0,9897
0,56	0,44	0,9038	0,05	0,95	0,9914
0,55	0,45	0,9060	0,04	0,96	0,9931
0,54	0,46	0,9082	0,03	0,97	0,9948
0,53	0,47	0,9104	0,02	0,98	0,9965
0,52	0,48	0,9127	0,01	0,99	0,9982
0,51	0,49	0,9150	—	1,00	1,0000
0,50	0,50	0,9173			

Tabelle für die spec. Gewichte der nach Procenten des Vol. zusammengesetzten Mischungen aus Alkohol u. Wasser.

Volumtheile		Specifisches Gewicht	Volumtheile		Specifisches Gewicht
Alkohols	Wassers.	bei + 17½ C.	Alkohols	Wassers.	bei + 17½ C.
1,00	—	0,7932	0,49	0,51	0,9324
0,99	0,01	0,7969	0,48	0,52	0,9344
0,88	0,02	0,8006	0,47	0,53	0,9364
0,97	0,03	0,8042	0,46	0,54	0,9384
0,96	0,04	0,8078	0,45	0,55	0,9404
0,95	0,05	0,8114	0,44	0,56	0,9424
0,94	0,06	0,8150	0,43	0,57	0,9443
0,93	0,07	0,8185	0,42	0,58	0,9461
0,92	0,08	0,8219	0,41	0,59	0.9478
0,91	0,09	0,8253	0,40	0,60	0,9495
0,90	0,10	0,8286	0,39	0,61	0,9512
0,89	0,11	0,8317	0,38	0,62	0,9529
0,88	0,12	0,8346	0,37	0,63	0.9547
0,87	0,13	0,8373	0,36	0,64	0,9564
0,86	0,14	0,8400	0,35	0,65	0,9580
0,85	0,15	0,8427	0,34	0,66	0,9595
0,84	0,16	0,8454	0,33	0,67	0,9609
0,83	0,17	0,8481	0,32	0,68	0,9621
0,82	0,18	0,8508	0,31	0,69	0,9632
0,81	0,19	0,8534	0,30	0,70	0,9643
0,80	0,20	0,8566	0,29	0,71	0,9654
0,79	0,21	0,8591	0,28	0,72	0,9665
0,78	0,22	0,8616	0,27	0,73	0,9676
0,77	0,23	0,8642	0,26	0,74	0,9688
0,76	0,24	0,8668	0,25	0,75	0,9700
0,75	0,25	0,8695	0,24	0,76	0,9712
0,74	0,26	0,8723	0,23	0,77	0,9723
0,73	0,27	0,8751	0,22	0,78	0,9734
0,72	0,28	0,8779	0,21	0,79	0,9745
0,71	0,29	0,8806	0,20	0,80	0,9756
0,70	0,30	0,8833	0,19	0,81	0,9766
0,69	0,31	0,8860	0,18	0,82	0,9775
0,68	0,32	0,8885	0,17	0,83	0,9784
0,67	0,33	0,8910	0,16	0,84	0,9793
0,66	0,34	0,8934	0,15	0,85	0,9803
0,65	0,35	0,8958	0,14	0,86	0,9813
0,64	0,36	0,8982	0,13	0,87	0,9823
0,63	0,37	0,9006	0,12	0,88	0,9834
0,62	0,38	0,9029	0,11	0,89	0,9846
0,61	0,39	0,9052	0,10	0,90	0,9859
0,60	0,40	0,9075	0,09	0,91	0,9873
0,59	0,41	0,9098	0,08	0,92	0,9887
0,58	0,42	0,9121	0,07	0,93	0,9901
0,57	0,43	0,9145	0,06	0,94	0,9915
0,56	0,44	0,9168	0,05	0,95	0,9929
0,55	0,45	0,9191	0,04	0,96	0,9943
0,54	0,46	0,9214	0,03	0,97	0,9957
0,53	0,47	0,9237	0,02	0,98	0,9971
0,52	0,48	0,9259	0,01	0,99	0,9985
0,51	0,49	0.9281	—	1,00	1,0000
0,50	0,50	0,9303			

Alkohol, welcher 2 bis 3 Procent Waſſer enthält, ſiedet bei einer etwas (um 0,25°) niedrigern Temperatur als abſoluter Alkohol. Dieſe Anomalie iſt bedingt entweder durch das Beſtreben des Alkohols und des Waſſers, ſich in einem beſtimmten Verhältniſſe mit einander zu verbinden, oder durch den Umſtand, daſs die Tenſion des Waſſers durch den gebildeten Alkoholdampf vermehrt und dadurch dieſer, da der Dampf einer Materie für den einer andern ſo gut wie ein leerer Raum iſt, mehr ausgedehnt und ſo beſtimmt wird, ſich etwas früher als der reine Alkoholdampf von der kochenden Flüſſigkeit und aus dem Deſtillirgefäſse zu entfernen. Die bis zu + 78° Celſ. erhitzte Luft, durch den bis zu derſelben Temperatur erhitzten abſoluten Alkohol ſtreichen laſſend, würde gewiſs dieſelbe Erſcheinung hervorbringen.

Alkohol und Luft wirken unter den gewöhnlichen Umſtänden nicht aufeinander: erſterer abſorbirt bloſs von letzterer gegen 0,12 ſeines Volumens, alſo nahe 4mal mehr, als das Waſſer, und dieſe vom Alkohol abſorbirte Luft beſteht, wie die Luft des Waſſers, aus 1 Vol. Sauerſtoffgas und 2 Vol. Stickgas. Setzt man aber ein Gemiſch aus Alkoholdampf und atmoſphäriſcher Luft mit *ſchwach befeuchtetem* Platinmohr in Berührung, ſo wird von dieſem der Alkoholdampf raſch abſorbirt und beſtimmt, ſich mit dem Sauerſtoff der Luft chemiſch zu Eſſigſäure und Waſſer zu verbinden, wobei ſo viel Wärme erregt wird, daſs die gebildete Eſſigſäure und das gleichzeitig erzeugte Waſſer die Dampfform annehmen. Von *trockenem* Platinmohr wird der Alkohol in noch gröſserer Menge abſorbirt und dabei ſo ſehr verdichtet, daſs das Platin ganz heiſs wird und der Alkohol unmittelbar darauf glühend verbrennt.

Jodtinctur.

Chlor, Jod und Brom werden von dem Alkohol in groſser Menge aufgenommen, wobei dieſer, nach kürzerer oder längerer Zeit, zerſetzt und in ſchweren Chlor-, Jod- und Bromäther verwandelt wird. Eine Auflöſung von 48 Gran Jod in 1 Unze alkoholiſirten Weingeiſtes wird als Arzneimittel angewendet und heiſst *Jodtinctur* (*Tinctura Jodi*). Dieſelbe iſt dunkelbraun von Farbe, riecht nach Jod und ſchmeckt widerlich herb; beim langſamen Verdunſten (an der Luft) ſcheidet ſich aus ihr das Jod in groſsen tafelförmigen Kry-

ſtallen ab und beim Vermiſchen mit viel Waſſer läſst ſie den gröſsten Theil des aufgelöſten Jods fallen (iſt alſo, wegen dieſer leichten Zerſetzbarkeit, ein ſchlechtes und gefährliches Präparat).

Der Alkohol löſt auch Schwefel und Phosphor, jedoch nur in ſehr geringer Menge, auf. Auf die übrigen hier nicht genannten Elementarſtoffe äuſsert er keine Wirkung. Die Metalle der Alkalien entziehen ihm den Sauerſtoff und verwandeln ihn in Waſſerſtoff- und Kohlenwaſſerſtoffgas.

Weinſchwefelſäure.

Der Alkohol löſt die meiſten Sauerſtoffſäuren auf und verbindet ſich mit mehreren derſelben chemiſch. Eine in chemiſcher und pharmaceutiſcher Hinſicht ſehr wichtige Verbindung des Alkohols entſteht, wenn derſelbe mit concentrirter Schwefelſäure von 1,85 ſpec. Gew. vermiſcht wird: dieſe entzieht einer gewiſſen Menge von Alkohol 1 Atom Waſſer, verwandelt dadurch denſelben in Aether, und dieſer verbindet ſich im Bildungsmomente mit 2 Atomen Schwefelſäure zu 1 Atom *Schwefelweinſäure* (*Acidum vinoſulphuricum*) = $C^2H^5O + 2SO^3$. Das Waſſer, welches dadurch erſt aus dem Alkohol und dann aus der mit dem Aether in Verbindung getretenen Schwefelſäure frei wird, geht an einem andern Theil der Säure über und verdünnt dieſe ſo, daſs ſie alle Kraft, den noch übrigen Alkohol partiell zu entwäſſern, oder ſich mit demſelben zu Schwefelweinſäure zu verbinden, verliert. Das Gemiſch aus Alkohol und Schwefelſäure beſteht daher aus Schwefelweinſäure, gewäſſerter Schwefelſäure und unverändertem Alkohol. Wird daſſelbe mit Waſſer verdünnt und die Flüſſigkeit mit kohlenſaurem Bleioxyd oder mit kohlenſaurer Baria geſättigt, ſo entſtehen ſchwefelſaure und ſchwefelweinſaure Salze (von Bleioxyd oder Baria); erſtere fallen als unauflösliche Salze zu Boden und letztere bleiben in dem vorhandenen Waſſer aufgelöſt. Wird dann die Auflöſung bei gelinder Wärme bis zur Entfernung des Alkohols abgedampft und das in der rückſtändigen Flüſſigkeit enthaltene Bariaſalz durch verdünnte Schwefelſäure oder das Bleioxydſalz durch Schwefelwaſſerſtoffſäure zerſetzt, ſo wird die Schwefelweinſäure frei und tritt an das Waſſer, von welchem ſie durch Verdunſten bei gewöhnlicher Temperatur entweder im luftleeren Raume oder in dem *Bonnsdorff*-

schen Verdunstungsapparate (s. *Poggendorff's* Annal. Bd. 15. S. 604. und *Geiger's* Magazin 1829 Decemberheft S. 156.) gröſstentheils befreit werden kann. Die so concentrirte Schwefelweinsäure ist nach *Vogel* (in München) von ölartiger Consistenz, von 1,319 spec. Gew. und von ätzend saurem Geschmack. Sie zerfällt beim Erhitzen für sich in Aether, schwefelweinsaures Weinöl und in alle die am Ende des Aetherbildungsprozesses auftretenden Produkte, beim Kochen mit Wasser aber in Alkohol und Schwefelsäure. Mit den basischen Oxyden bildet sie Salze, die in Wasser leicht und auch meistens in Alkohol auflöslich sind, einen süſslichen Geschmack haben und beim Kochen mit Wasser Alkohol ausgeben und saure schwefelsaure Salze hinterlassen. Die *reine* Schwefelweinsäure (zuerst von *Dobit* und nachher von *Sertürner* entdeckt) ist nicht officinell, aber sie ist ein Bestandtheil der verschiedenen Mischungen aus Alkohol und Schwefelsäure, die als Arzneimittel noch jetzt in Gebrauch sind, und muſste daher hier abgehandelt werden. Diese Mischungen selbst sind 1) die *Mixtura sulphurico-acida* (richtiger *Alcohol s. Spiritus sulphurico-acidus*) der preuſs. Pharmacopöe, bestehend aus 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 6 Theilen höchst rectificirten Weingeist; 2) das *Elixir acidum Halleri*, bestehend aus gleichen Theilen beider Flüssigkeiten; 3) das *Elixir acidum Dippelii*, gemischt aus 1 Theil conc. Schwefelsäure und 3 Theilen Weingeist, und endlich 4) die *Aqua Rabelii* oder *Rabeliana*, zusammengesetzt aus 1 Theil Schwefelsäure und 5 Theilen Weingeist. Jede dieser Mischungen wird auf die Art dargestellt, daſs man die Schwefelsäure nur nach und nach tropfenweise und mit der Vorsicht zu dem Alkohol setzt, daſs das Gemische sich nicht erhitzt, damit es farblos bleibe. — Auch andere Säuren, namentlich Phosphorsäure und Oxalsäure, bilden mit Alkohol eigenthümliche saure Verbindungen, aber keine derselben ist officinell. Von den neutralen ätherartigen Verbindungen, welche durch die Reaction der flüchtigen Sauerstoffsäuren auf den Alkohol hervorgehen, kann erst später gehandelt werden.

K a l i t i n c t u r.

Der Alkohol löset ferner auch die Hydrate von Kali und Natron auf und bildet damit eine höchst ätzend alkalisch schmeckende Flüssigkeit, welche Anfangs farb-

los ist, mit der Zeit aber durch Bildung eines Harzes braun wird. Eine solche dunkelfarbige geistige Auflösung von Kalihydrat ist officinell und bekannt unter dem Namen: *Tinctura Kalina*, früher *Tinct. Antimonii acris* oder auch *Tinct. Salis tartari* genannt. Um diese Tinctur zu bereiten, soll nach Vorschrift der preuss. Pharmacopöe, 1 Unze frisch bereitetes trockenes ätzendes Kali (Kalihydrat) in einem erwärmten eisernen Mörser zu Pulver gerieben, in einem Kolben mit 6 Unzen schwach erwärmten alkoholisirten Weingeist übergossen, damit gut geschüttelt und, nachdem der Kolben mit einem Helm und mit einer Vorlage versehen worden, im Sandbade *einige Tage* lang digerirt werden, so dass eine gesättigt rothbraune Tinktur werde, welche man abgiesst und in kleinen, wohlverschlossenen Gläsern zum Gebrauche aufbewahrt. In der Digestionswärme reagirt das Kali auf den Alkohol, so dass ein Theil des letztern zerlegt, in Harz und (wie es scheint) Essigsäure verwandelt wird.

Anm. Man kennt noch nicht genau die Produkte, welche hervorgehen, wenn kleine Mengen von Alkohol bei einer hohen Temperatur der Reaction einer grossen Menge concentrirter Kaliauflösung unterworfen werden, und es wäre zu wünschen, dass ein junger Pharmaceute hierüber Versuche anstellen möchte. Man könnte hier, wie bei der Bereitung des Aethers, verfahren, den Alkohol nämlich nach und nach in eine bis zu einem gewissen Grade erhitzte concentrirte Kaliauflösung fliessen lassen, und das Destillat wiederholt der Einwirkung derselben aussetzen, worauf dann die rückständige Flüssigkeit u. s. w. genau zu untersuchen wäre.

Weinige Ammoniakflüssigkeit.

Gegen Ammoniakgas verhält sich der Alkohol, wie das Wasser, d. h. er absorbirt dasselbe in sehr grosser Menge und bildet damit eine farblose, durchdringend und stechend riechende Flüssigkeit. Eine Mischung von 1 Theil Aetzammoniakflüssigkeit und 2 Theilen höchst rectificirten Weingeist stellt die officinelle *weinige Ammoniakflüssigkeit* (*Liquor Ammoniaci vinosus*), sonst *Spiritus salis ammoniaci vinosus* genannt, dar.

Aetherweingeist.

Mit dem Aether vermischt sich der Alkohol in allen Verhältnissen. Diese Gemische riechen und schmecken wie Aether, aber sie sind specifisch schwerer und sieden bei einer höhern Temperatur, als dieser. Ein

Gemische von 1 Gewichtstheil (officinellen) *Aether* und 3 Gewichtstheilen *höchst rectificirten Weingeist* wird in der Heilkunde unter dem Namen *Schwefelätherweingeist (Spiritus sulphurico-aethereus)* oder *Hoffmann's Tropfen, Hoffmann's schmerzstillende mineralische Flüssigkeit (Liquor anodynus mineralis Hoffmanni)* sehr häufig angewendet. Dieses Präparat besteht, wenn es in dem hier angegebenen, von der preuss. Pharmacopöe vorgeschriebenen, Verhältnisse bereitet worden, fast genau aus

1 Atom	=	37	Aether
2 —	=	92	Alkohol
2 —	=	18	Wasser.

Ehemals bereitete man diese Flüssigkeit, nach *Hoffmann's* Vorschrift, auf die Art, dass man 3 bis 4 Theile höchst rectificirten Weingeist mit 1 Theil concentrirter Schwefelsäure vermischte, das Gemische aus einer Retorte destillirte und das Destillat erst durch Schütteln mit etwas Potasche und Braunstein von der schwefeligen Säure, wenn diese vorhanden war, und dann durch Rectification bei gelindem Feuer von den wässerigen Theilen befreite. Der auf diese Weise dargestellte und gehörig rectificirte Aetherweingeist hat einen feinern Geruch, als der durch Mischung bereitete, aber er ist nicht immer von gleichem Aethergehalte. Wird die nach der pr. Pharmac. bereitete Flüssigkeit mit gut ausgeglühter gepulverter Holzkohle einige Tage lang digerirt und dann bei ganz gelindem Feuer destillirt, so wird sie so fein und angenehm riechend, wie der nach der ältern Methode bereitete Liquor. Ein langes Digeriren dieser und ähnlicher Mischungen bewirkt, dass die Bestandtheile derselben sich gegenseitig inniger durchdringen und immer mehr homogenisiren.

Alkoholate.

Der Alkohol löset sehr viele Elementar- und Sauerstoffsalze (besonders solche, welche an der Luft leicht zerfliessen) auf und verbindet sich sogar mit mehreren derselben in bestimmten Verhältnissen zu krystallisirbaren Salzen, welchen *Graham* (s. *Schweigger's* Jahrb. d. Chem. u. Phys. Bd. 55. S. 180. ff.), der einige derselben zuerst dargestellt und untersucht hat, *Alkoholate* nennt. Aehnliche, aber nicht krystallisirbare Verbindungen bildet der Alkohol mit den Harzen, ätherischen

Oelen, Wachs u. ſ. w., welche er in groſser Menge auflöſt. Auflöſungen von Harzen in Alkohol heiſsen *Weingeiſtfirniſſe*, wenn ſie beſtimmt ſind, die Oberfläche der Körper damit zu überziehen (zu lackiren), um dieſe glänzend zu machen und ſie vor Feuchtigkeit und Naſswerden zu ſchützen. Wenn dieſe Firniſſe der Luft ausgeſetzt werden, ſo trocknen ſie zu einem glänzenden durchſichtigen Körper aus, welcher in den meiſten Fällen ein *Harz - Alkoholat* iſt.

Zur Bereitung der Weingeiſtfirniſſe wendet man die glänzendſten und farbeloſeſten Harze an. Der Vorſchriften dazu giebt es viele, von welchen nachſtehende die beſten zu ſeyn ſcheinen. Man nimmt 6 Th. Sandarach, 3 Th. Maſtix, 1 Th. Elemi, $\frac{1}{4}$ venetianiſchen Terpentin, 4 Th. gröblich zerſtoſsenes Glas und 32 Th. Alkohol; oder: 12 Th. Sandarach, 4 Th. Elemi, 2 Th. Anime, 1 Th. Campher und 64 Th. Alkohol; ferner: 6 — 8 Th. Schellack, 3 — 4 Th. Sandarach, 1 Th. venetianiſchen Terpentin, 4 Th. Glaspulver und 60 Th. Alkohol, oder: 8 Th. Schellack, 8 Th. Sandarach, 4 Th. Maſtix und 80 Th. Alkohol. Das Glaspulver verhindert das Zuſammenkleben der Harze beim Digeriren derſelben mit dem Alkohol und befördert dadurch die löſende Wirkung des letzteren. Der Terpentin bewirkt, daſs der aufgetragene Firniſs beim Trocknen etwas weich bleibt und keine Riſſe bekommt. Den beſten Firniſs liefert der Copal, welcher ſich jedoch in Alkohol nur ſchwer auflöſt. Nach *Berzelius* wird ſeine Auflöſung am leichteſten dadurch bewirkt, daſs man ihn, im gepulverten Zuſtande, mit Aether übergieſst und damit ſo lange in Berührung läſst, bis er zu einer ſyrupdicken Maſſe aufgequollen iſt. Dieſe Maſſe wird ſodann bis zum anfangenden Sieden erhitzt und hierauf *nach und nach* mit *kleinen* Mengen *warmen* alkoholiſirten Weingeiſtes oder abſoluten Alkohols vermiſcht und umgeſchüttelt, wo ſich dann der Copal zu einer farbloſen Flüſſigkeit auflöſt, die auf dieſe Weiſe nach Belieben mit Alkohol verdünnt werden kann. — Die Weingeiſtfirniſse können gefärbt werden 1) *gelb* mit Curcuma, Orlean, Saffran, Gummigutt; 2) *roth*, mit Drachenblut, Cochenille, Sandelholz, Safflor, Alkannawurzel, und 3) *grün*, mit eſſigſaurem Kupferoxyd. Will man ſie undurchſichtig machen und zugleich färben, ſo vermengt man ſie durch Zuſammenreiben mit einer geſchlämmten undurchſichtigen Farbe, z. B. mit Bleiweiſs, Chromgelb, Zinnober, Indigo, Berliner- oder Pariſerblau, ausgeglühtem Kienruſs u. dergl. — Der ſogenannte Goldfirniſs wird aus 4 Th. Körnerlack, 4 Th. Sandarach, 4 Th. Maſtix, 4 Th. Elemi, 1 Th. Drachenblut und 192 Th. höchſt rectificirten Weingeiſt bereitet. Da dieſer Firniſs roth iſt, ſo muſs er, um Goldfirniſs zu werden, mit Gelb verſetzt werden, was dadurch bewirkt wird, daſs man ihn mit einem gleichen Firniſs, welcher, ſtatt mit Drachenblut, mit eben ſo viel Gummigutt gelb gefärbt worden, in einem Verhältniſſe vermiſcht, welches die geforderte Farbe giebt.

Der Alkohol löſet endlich auch alle Waſſerſtoffſäuren mit einfachem und zuſammengeſetztem Radicale, alle Aetherarten, die Pflanzenalkaloide, die meiſten Zuckerarten und viele andere Subſtanzen (mehr oder weniger leicht) auf und iſt daher, nächſt dem Waſſer, das am allgemeinſten angewendete Auflöſungsmittel, von welchem nicht bloſs der wiſſenſchaftlich experimentirende und pharmaceutiſche Chemiker, ſondern auch Techniker den mannichfaltigſten Gebrauch machen.

Auflöſungen von Zucker in mehr oder weniger ſtark gewäſſertem Alkohol bilden die Grundlage der ſüſsen Weine und aller Arten von Liqueurs, welche als geiſtige Getränke jetzt in allen Ländern und Welttheilen dargeſtellt und in den Handel gebracht werden. Die Auflöſungen von wohlriechenden ätheriſchen Oelen in ganz reinem Weingeiſte, ſtellen die faſt zahlloſe Menge der wohlriechenden Wäſſer und Geiſter dar, deren ſich die Damen und nicht ſelten auch Männer bedienen, um ihre Atmoſphäre mit lieblichem Dufte zu ſchwängern. Meiſter in Verfertigung dieſer Flüſſigkeiten ſind die Franzoſen, von welchen mitunter auch die Pharmaceuten manches Techniſche, was ſich auf Extraction, Miſchen u. ſ. w. bezieht, gelernt haben oder lernen können, wenn dieſe mit Aufmerkſamkeit die Schriften, welche jenen Gegenſtänden gewidmet ſind, leſen und über die darin beſchriebenen Verfahrensarten, welche nicht immer auf chemiſchen Principien zu beruhen ſcheinen, nachdenken wollen. Um nur ein Beiſpiel von den, auch für die Pharmaceuten nützlichen, Erfahrungen jener Leute zu geben, will ich bloſs bemerken, daſs die franz. Parfumeurs den feinſten Blumenduft von Jasmin, Veilchen u. dergl. welcher ätheriſcher und flüchtiger als jedes ätheriſche Oel iſt und nicht in Subſtanz dargeſtellt werden kann, mit geruchloſen fetten Oelen extrahiren und ihn dann von dieſen aus, digerirend oder deſtillirend, an Weingeiſt übertragen; und daſs die franz. Liquoriſten 1) den zum Verſüſsen ihrer Fabrikate beſtimmten Zucker mit *vielem* Waſſer und *lange* kochen, damit er ſeine Neigung zum Kryſtalliſiren verliere und an ſüſsender Kraſt gewinne, und 2) die Zuckerauflöſung nicht *kalt*, ſondern kochendheiſs mit dem in Liqueur zu verwandelnden (vorher gewürzten) Weingeiſt vermiſchen, wodurch bewirkt wird, daſs der Liqueur eine gleichſam ölartige Beſchaffenheit und den Charakter eines hohen Alters annimmt.

Prüfung des Alkohols. Wenn man den Alkohol oder den officinellen Weingeiſt auf ſeine Stärke und Reinheit prüfen will, ſo erforſche man zuvörderſt ſein ſpec. Gewicht und ſehe dann nach, ob er frei ſey 1) von Fuſelöl, 2) von ſauer oder alkaliſch reagirender Materie und 3) von Kupferſalzen. Das ſpec. Gewicht wird am leichteſten mit Hülfe eines Aräometers oder auf die Art ausgemittelt, daſs man das Gewicht eines beſtimmten Volumens des zu prüfenden Alkohols mit dem Gewichte eines genau gleich groſsen Volumens deſtillirten Waſſers vergleicht, wozu man weiter nichts, als eine genaue Wage, richtige Gewichte und

ein mit einem eingeriebenen Glasstöpsel versehenes Glas nöthig hat. (Man verfährt hiebei wie bei der Bestimmung des spec. Gewichtes der Flüssigkeiten überhaupt: Man tarirt nämlich das leere, völlig trockene und mit dem Stöpsel versehene Glas auf der Wage, d. h. man bringt es auf derselben durch feines Bleischrot oder womit man sonst will, ins Gleichgewicht und untersucht dann, wie viel das genau gefüllte und verschlossene Glas zuerst von destillirtem Wasser, und dann von der zu prüfenden oder zu untersuchenden Flüssigkeit fasst. Man dividirt hierauf das letzte Gewicht durch das erste und betrachtet den Quotienten als das gesuchte specifische Gewicht. Gesetzt das Glas fasste an destillirtem Wasser 460 Gran, von einer Art officinellen Weingeists aber 380 Gran; so ist das spec. Gewicht des letztern = $\frac{380}{460}$ = 0,826. (Dafs hiebei auf die Temperatur Rücksicht genommen werden müsse, versteht sich von selbst). Das Fuselöl entdecken die Geruchsorgane, besonders dann sehr leicht, wenn der Weingeist mit heifsem Wasser vermischt und hierauf zwischen den Händen gerieben wird. Das Daseyn von einer sauer oder alkalisch reagirenden Materie offenbart sich sogleich auf Zusatz von Blaukohltinktur (oder Violensyrup), welche von Säure roth und von Alkalien grün gefärbt wird. Die Gegenwart von Kupfersalzen manifestirt sich beim Vermischen des Weingeistes mit Hydrothionwasser durch eine braune Färbung desselben.

Anwendung. Der Weingeist (d. h. der wasserhaltige Alkohol) wird in den pharmaceutischen Laboratorien überaus häufig theils als extrahirende und auflösende Flüssigkeit, theils zur Bereitung geistiger Wässer, aromatischer Geister, zur Darstellung der verschiedenen Aetherarten u. s. w. angewendet. Auch dient er wegen seiner Brennbarkeit und Wohlfeilheit als Brennmaterial und kann als solches in einfachen Lampenvorrichtungen gebraucht werden, um auf dem Receptirtische *Decocta*, *Infusa* u. s. w. in silbernen oder zinnernen Gefäfsen darzustellen.

Zusatz: über Bereitung künstlicher Weine. Zur Bereitung einiger Tincturen und anderer Arzneimittel wendet man, statt eines sehr verdünnten Weingeistes, spanischen Wein, namentlich *Malaga* an. Dieser Wein kommt aber selten ganz echt im Handel vor, und es wäre besser, wenn die Pharmaceuten einen demselben ähnlichen Wein zu jenem Behuf künstlich darzustellen veranlafst würden. *Döbereiner* sagt in seiner Schrift: *Zur Gährungschemie*, über die Bereitung künstlicher Weine Folgendes:

„Die Hauptmaterialien zur Bereitung künstlicher Weine sind 1) reines weiches Wasser, 2) Zucker oder zuckerhaltige Stoffe und 3) Säfte von solchen Obst- und Beerenfrüchten, welche sich durch einen angenehmen säuerlichen oder gewürzhaften Geruch und Geschmack auszeichnen. Das Verfahren der Darstellung dieser Weine ist einfach: man löset nämlich in 100 Gewichtstheilen lauwarmen Wassers 20, 25, 30 oder 40 Gewichtstheile Rohr-, Stärke- oder Traubenzucker auf, vermischt die Auflösung mit 20, 50 oder 100 Gewichtstheilen des frisch ausgeprefsten Saftes von Weintrauben, Stachelbeeren, Johannisbeeren, Erdbeeren, Maulbeeren, Hol-

Innderbeeren, Heidelbeeren, Aepfeln, Birnen, Kirſchen, Schlehen, Pflaumen oder Ananas u. dergl. und läſst die gemiſchte Flüſſigkeit entweder von ſelbſt, oder wenn der Saft wegen Mangel an Ferment nicht ſehr zur Gährung geneigt iſt, durch Zuſatz von etwas gut ausgewaſchener Bierheſe (Ferment) in Gährung übergehen und an einem mäſsig temperirten Orte ſtehen, bis dieſe beendigt iſt, welches man daran erkennt, daſs kein Ziſchen und Brauſen in der gährenden Maſſe mehr wahrgenommen wird. Man füllt hierauf das Faſs, welches die gegohrne Flüſſigkeit enthält, mit einem andern Antheile gegohrner Maſſe an, verſpundet daſſelbe und läſst es einige Wochen oder Monate im Keller liegen, worauf man den Wein klären und entweder auf ein anderes Faſs, oder gleich auf Flaſchen abziehen kann. — Will man feurige, gewürzhafte Weine darſtellen, ſo muſs man ſtatt des Rohrzuckers groſse Roſinen, welche nahe $\frac{2}{3}$ ihres Gewichts Traubenzucker enthalten, und ſtatt der genannten Säfte allerlei gewürzhafte Subſtanzen — jedoch nur in ſehr geringer Menge — z. B. Muscaten, Zitronenſchalen, bittere Mandeln oder wohlriechende Blumen, Schlüſſelblumen u. ſ. w. anwenden."

Döbereiner gewann bei Fortſetzung ſeiner Verſuche über dieſen Gegenſtand die Ueberzeugung, daſs der Roſinenzucker ſich zur Bereitung aller Arten künſtlicher Weine beſſer eignet, als jede andere Zuckerart, und er empfiehlt denſelben ganz beſonders zur Darſtellung des künſtlichen Malagaweins, den er auf folgende Art zu bereiten vorſchlägt. Man nehme eine beliebige Quantität, etwa 30 Pfund, groſser Muscateller- oder anderer Roſinen, welche reich an Zucker ſind und einen angenehmen Geſchmack haben, zerſchneide dieſe mit einem Wiegemeſſer und koche ſie in einem verzinnten kupfernen Keſſel 1—2 Stunden lang mit der 3fachen Menge ihres Gewichtes weichen Waſſers. Man ſeihe dann die ſüſse Flüſſigkeit durch ein Sieb, preſſe die gekochte Roſinenmaſſe aus und koche hierauf die durchgeſeihte und ausgepreſste Flüſſigkeit, mit einem Zuſatze von gutausgeglühter gepulverter Holzkohle, bei gelindem Feuer ſo weit ein, daſs von 30 Pfund Roſinen 20, 25, höchſtens 30 Pfund Flüſſigkeit erhalten werden. Man ſeihe jetzt dieſe eingeengte Flüſſigkeit noch heiſs durch ein flanellenes Tuch, laſſe ſie kalt werden und ſetze ſie hierauf durch Ferment in Gährung. Als Ferment wende man friſche, wiederholt mit kaltem Waſſer ausgewaſchene, Bierheſen und zwar etwa $\frac{1}{2}$ Loth derſelben auf 1 Pfund Flüſſigkeit an, vermenge ſie aber zuvor mit etwas gröblich zerſtoſsener Holzkohle, damit ſie allen unangenehmen Geruch und Geſchmack verliere und in der gährenden Flüſſigkeit nicht zu Boden ſinke, ſondern immer ſchwimmend erhalten werde. Zugleich ſetze man zu der flüſſigen Maſſe von 20 bis 30 Pfund, etwa 6 Unzen Bittermandelwaſſer und eben ſo viel oder etwas mehr Pomeranzenblüthenwaſſer, und wenn man will, 2 Unzen friſch ausgepreſsten Zitronenſaft oder ſtatt deſſen 1 Pfund Saft von ſauren Aepfeln und laſſe nun das Ganze in einem Glasballon oder in einem Faſſe an einem mäſsig warmen Orte gähren. Die Gährung wird 2 bis 3 Wochen oder vielleicht noch länger dauern; ſchmeckt die Flüſſigkeit dann nur noch ſchwach ſüſs, aber

ſtark geiſtig, ſo filtrire man dieſelbe und bewahre ſie in gut verſchloſſenen Flaſchen unter dem Namen: *Roſinenwein* zum pharmaceutiſchen oder mediciniſchen Gebrauche auf. Setzt man zu der gährenden Flüſſigkeit gleich im Anfange einige Unzen kleinzerſchnittene friſche Schlüſſelblumen und etwas Zitronenölzucker, ſo gewinnt der Wein auſserordentlich an Wohlgeruch und an Feinheit im Geſchmack.

Verbindet man das Gefäſs, worin der Roſinenextract gährt, mit einem 2ſchenkligen Gasleitungsrohre, ſo kann die daraus im Menge ſich entwickelnde Kohlenſäure in einen groſsen Glasballon geleitet und hierin höchſt vortheilhaft zur Darſtellung des neutralen kohlenſauren Kalis oder Natrons benutzt werden. Und hat man eine Wage, die ſo empfindlich iſt, daſs ſie bei einer Belaſtung jeder ihrer Wagſchalen mit 36 bis 40 Pfund noch auf 1 Loth einen Ausſchlag giebt, ſo kann man auf derſelben das mit der gährenden Flüſſigkeit gefüllte Gefäſs vor und nach der Gährung wägen und ſo nicht allein die Menge der gebildeten und gasförmig entwichenen Kohlenſäure beſtimmen, ſondern auch aus der Quantität der letztern die Menge des gleichzeitig gebildeten Alkohols (den Alkoholgehalt der gegohrenen Flüſſigkeit) berechnen, wenn man annimmt, daſs 44, oder, da mit der Kohlenſäure auch immer etwas Waſſer von der gährenden Flüſſigkeit dampfförmig fortgeht, 46 Gewichtsth. Kohlenſäure dem gleichen Gewichte, d. h. 46 Gewichtsth. abſoluten Alkohols entſprechen. Der gute ächte Malaga enthält im Mittel 12 bis 13 Gewichtsprocent abſoluten Alkohol; bei der Gährung einer Maſſe von Flüſſigkeit, aus der 100 Gewichtstheile Wein von 12 bis 13 pr. c. Alkoholgehalte hervorgehen, werden alſo auch 12 bis 13 Gew. Th. Kohlenſäure entſtehen. War die gährende Flüſſigkeit nicht reich genug an Zuckerſtoff, um einen Wein von beſtimmtem Alkoholgehalte, wie dieſer vielleicht verlangt werden möchte, zu geben; ſo darf man den fehlenden Alkohol nicht etwa durch Zuſatz von Weingeiſt erſetzen wollen, ſondern man muſs vielmehr dem Weine einen Theil ſeines Waſſers durch capillares Verdunſten nach *Sömmerrings* Methode entziehen. Man füllt zu dem Ende groſse Zuckergläſer, welche mehr weit, als hoch ſind, faſt ganz mit dem zu verſtärkenden Weine an, ſpannt über die Mündung eines jeden Glaſes eine vorher in Waſſer eingeweichte und nachher ſorgfältig abgewiſchte Rindsblaſe, ſo daſs die äuſsere Seite derſelben nach auſsen kommt, umſchnürt ſie mit Bindfaden einigemal recht feſt und ſtellt nun die ſo verſchloſſenen Gläſer entweder an einen trocknen luftigen Ort, oder in einen luftdicht zu verſchlieſsenden Kaſten, deſſen Boden mehrere Zoll hoch mit kleinzerſtücktem friſchgebrannten Kalk oder mit ganz trockener Potaſche bedeckt iſt. Die wäſſerigen Theile des aus dem Weine aufſteigenden Dunſtes dringen allmählig durch die Blaſe und gehen an die trockene Luft oder, durch dieſe an den Kalk und die Potaſche über, und die geiſtigen Theile bleiben in dem Weine zurück. Durch dieſe Behandlung werden, nach den vorhandenen Erfahrungen, alle Weine nicht bloſs verſtärkt (geiſtiger und feuriger), ſondern auch ſo ſehr veredelt, daſs ſie nach wenigen Wochen den Charakter ganz alter Weine annehmen.

Das Verfahren, ſchäumende oder mouſſirende, d. h. ſtark mit Kohlenſäuregas geſchwängerte Weine darzuſtellen, findet man in jedem ausführlichen Lehrbuche der Chemie beſchrieben.

Anmerk. Will man ſchwache Weine durch Zuſatz von Weingeiſt verſtärken, ſo müſſen dieſelben nach der Vermiſchung mit dieſem in verſchloſſenen Flaſchen mehrere Tage oder Wochen lang bei gelinder Wärme digerirt werden, damit beide Flüſſigkeiten ſich gegenſeitig innigſt durchdringen und homogeniſiren können.

Prüfung der natürlichen Weine. Die Verfälſchung der weiſsen Weine mit Bleioxyd, die früher von gewiſſenloſen Weinhändlern oft geübt worden, wird am ſchnellſten und ſicherſten durch Hydrothionwaſſer, oder durch die ſogenannte *Hahnemann*'ſche Weinprobe entdeckt: beide Reagentien färben nämlich den bleioxydhaltigen Wein dunkelbraun und veranlaſſen bald darauf einen grauſchwarzen Niederſchlag von Schwefelblei. Die Verfälſchung der rothen Weine mit Alaun (welche dem Verf. ſchon einigemal vorgekommen) offenbart ſich 1) den Geſchmacksorganen und 2) dem Auge, wenn ſolcher Wein in einem flachen Porzellanſchälchen bei gelinder Wärme abgedampft wird und der Ruhe überlaſſen bleibt, wo dann der Alaun in ſeiner bekannten (oktaëdriſchen) Form herauskryſtalliſirt und, wenn es Noth thut, weiter unterſucht werden kann. Ueber die Ausmittelung der künſtlichen Färbung der Weine mit rothen Pigmenten ſ. m. *Vogel* in *Schweigger's* Journ. Bd. 20. S. 412, *Cerutti's* Unterricht über die Reagentien. 1823 und *Nees von Eſenbeck* über die künſtl. Färbung der rothen Weine. Düſſeldorf 1826.

d) Alkaloide. *Alkaloida.*

Synonyme. Vegetabiliſche Salzbaſen (*Baſes vegetabiles alkalinae.*)

Bemerkung. Zu den bereits abgehandelten baſiſchen Hydroiden gehören vielleicht auch die verſchiedenen Alkaloide oder vegetabiliſchen Salzbaſen, welche in der neuſten Zeit entdeckt worden ſind und wovon bereits mehrere als Arzneimittel gebraucht werden. Sie enthalten aber, auſser Kohlenſtoff und Waſſerſtoff, auch Stickſtoff und Sauerſtoff, und müſſen daher in dem Abſchnitte, welcher den, nicht vom Chemiker, ſondern von der Natur erzeugten *organiſchen* Verbindungen gewidmet iſt, abgehandelt werden. Mehrere Alkaloide wirken ſowohl für ſich, als auch in Verbindung mit Sauerſtoffſäuren, höchſt giftig, aber dieſe Wirkung wird, nach einer neuen Erfahrung, durch jeden Salzzeuger, d. h. durch Chlor, Brom und Jod, ganz vernichtet. Iſt dieſe Vernichtung ihrer Wirkung verbunden mit Zerſtörung ihrer baſiſchen Eigenſchaften, ſo möchte wohl der Waſſerſtoff als das baſirende Princip der Alkaloide angenommen werden dürfen, denn dieſer wird von den Salzzeugern am ſtärkſten (ſtärker als jede andere Elementarmaterie von nichtmetalliſcher Natur) angezogen, wie wir ſogleich ſehen werden.

III. Wasserstoff und Chlor.

Salzsäure. *Acidum muriaticum.*

Synonyme. *Chlorwasserstoffsäure*, *Hydrochlorsäure* (*Acidum hydrochloricum*), Kochsalzsäure, Meersalzsäure, *Salzige Säure* (*Acidum muriatosum*).

Geschichte. Die Salzsäure war den älteren Chemikern nur unvollkommen und blofs in ihrer Verbindung mit Wasser als eine tropfbare Flüssigkeit bekannt. In dieser Form wurde sie zuerst im 15ten Jahrhundert von *Basilius Valentinus* (s. d. chem. Schriften S. 396.) durch Behandlung des Kochsalzes mit Eisenvitriol dargestellt. *Glauber* (s. d. *furni novi philosophorum. Frankf.* a. M. 1652) bediente sich zu ihrer Darstellung aus dem Kochsalze zuerst der Schwefelsäure und stellte sie als eine rauchende Flüssigkeit dar, welche in der Folge *Glauber's rauchender Salzgeist* (*Spiritus Salis fumans Glauberi*) genannt wurde. *Priestley* (s. d. *Experiments and observations* etc. V. 1. p. 229.) zeigte endlich im J. 1774, dafs die Salzsäure in ihrem reinsten oder einfachsten Zustande gasförmig sey, und lehrte viele ihrer Eigenschaften näher kennen, doch blieb ihm, seinen Zeitgenossen und Nachfolgern, die chemische Natur derselben ein Geheimnifs: man betrachtete sie erst als eine einfache Materie, dann als eine besondere Zusammensetzung aus Sauerstoff und Wasserstoff, hierauf als eine Sauerstoffsäure, d. h. als eine Verbindung eines unbekannten Rodicals mit Sauerstoff und nachher, als man die zuerst von *Priestley* beobachtete Erscheinung: dafs solche Metalle, welche eine sehr starke Affinität zum Sauerstoff haben, aus der gasförmigen Salzsäure Wasserstoffgas entwickeln, studirte und zu erklären wünschte, als eine Verbindung von (75,31) einer nicht isolirt darstellbaren Sauerstoffsäure (Salzsäure) mit (24,69) Wasser. *Hy. Davy* bewies endlich, im J. 1810, durch eine höchst interessante Reihe von Versuchen (s. *Schweigger's* Journ. f. Chem. Bd. 5. S. 79. u. ff.), dafs die Salzsäure eine Wasserstoffsäure sey, und dafs das Salzsäuregas aus gleichen Raumtheilen Chlor und Wasserstoff bestehe. Diese Entdeckung krönte *Davy's* schon früher erworbene grofse Verdienste um die Chemie zum zweiten Male und wurde von fast allen Chemikern mit demselben Enthusiasmus, wie früher die Entdeckung der Alkalimetalle, aufgenommen. Die neuen Ansichten, welche dadurch gewonnen wurden, hatte auf die weitere Ausbildung des philosophischen Theils der Wissenschaft den gröfsten und wohlthätigsten Einflufs, so dafs damit für die gesammte Chemie und die Geschichte derselben eine ganz neue Epoche begann.

Vorkommen und *Bildung.* Die Salzsäure findet sich frei nur in der Nachbarschaft der Vulkane und entspringt hier wahrscheinlich aus dem, durch die Vulkanität (vulkanische Wärmethätigkeit) zersetzten, Chlormagnium des in die Tiefen der Vulkane eingedrungenen Meerwassers. Auch im Magensafte ist sie enthalten, in welchem sie, wie es scheint, die Function hat, den galvanischen Prozefs der

Verdauung einzuleiten und zu unterhalten. Sie entsteht, 1) wenn Chlor und Wasserstoffgas, mit einander gemischt, dem Tageslichte ausgesetzt werden (im Sonnenlichte durchdringen sich beide Gasarten plötzlich und mit heftiger Explosion) und 2) wenn Chloride und Wasser auf einander wirken, in welchem Falle das Wasser, durch die Bestandtheile des Chlorids zersetzt wird, so daſs Chlorwasserstoff und ein Oxyd entstehen, welche, wenn letzteres von basischer Natur ist, mit einander verbunden bleiben oder, wenn dieses Eigenschaften einer Säure hat, sich gegenseitig abstoſsen.

Darstellung. Alle zum chemischen, technischen und pharmaceutischen Gebrauche bestimmte Salzsäure wird auf die Art bereitet, daſs man Koch- oder Steinsalz und Schwefelsäurehydrat in hoher Temperatur auf einander wirken und die durch die Reaction dieser Stoffe gebildete Salzsäure entweder ganz, oder zum Theil gasförmig und zum Theil tropfbarflüssig (d. h. mit Wasser verbunden) auftreten läſst. Im ersten Falle wendet man geschmolzenes Kochsalz und concentrirte Schwefelsäure, im andern Falle aber nur trockenes Kochsalz und Schwefelsäure, die mit $\frac{1}{2}$ oder nur $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Wasser verdünnt worden, an. Von beiden nimmt man gleiche Atome, d. h. 59 (wasserleeres) Kochsalz und 49 Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew.: nimmt man von letzterer 2 Atome, also 98 Theile, so geht der Prozeſs leichter von Statten und man erhält dann von 59 Th. Salz genau 36,4 Th. trockene Salzsäure und als Rückstand saures schwefelsaures Natron, welches man entweder auf Glaubersalz, oder im völlig entwässerten Zustande, zur Bereitung der wasserfreien Schwefelsäure benutzen kann.

Die Salzsäure wird nicht in gasförmiger, sondern bloſs in liquider, d. h. in ihrem in Wasser aufgelösten Zustande angewendet. Sie verhält sich gegen diese Flüssigkeit, wie das Ammoniakgas (s. S. 192), d. h. sie wird von derselben eben so rasch, wie dieses, in groſser Menge und unter Wärmeentwickelung absorbirt, wobei nicht bloſs das Volumen des Wassers, sondern auch die Dichtigkeit desselben zunimmt, so daſs das mit Salzsäuregas gesättigte Wasser ein spec. Gewicht von 1,21 erhält. Die das Salzsäuregas leitende Röhre braucht daher nur etwa eine Linie tief in das mit demselben zu schwängernde Wasser eingetaucht zu werden, weil dieses in dem Grade, als es sich mit dem sauren Gase sättigt, specifisch schwerer wird und in der Flasche zu Boden sinkt, wodurch immer neues

(leichteres) Waſſer der Oeffnung der Röhre zuſtrömt, ſo lange, bis die ganze Flüſſigkeit mit Gas geſättigt iſt. 100 Gewichtstheile (oder 11 Atome) Waſſer nehmen bei + 20° Celſ. und 28 Zoll Barometerſtand 73,5 Gewichtstheile (oder 2 Atome) Salzſäuregas auf; man kann daher mit der von 59 Gew. Th. Kochſalz zu erhaltenden Säure nahe 50 Gew. Th. Waſſer ſättigen und damit 85 bis 86 Gew. Th. concentrirte wäſſerige Salzſäure von 1,21 ſpec. Gewichte darſtellen. Das ſpec. Gew. der officinellen concentrirten Salzſäure ſoll nach der preuſs. Pharmacopöe nur = 1,11 bis 1,12 und das der verdünnten Säure nach *Geiger* = 1,06 ſeyn. Hätte erſtere das ſpec. Gew. von 1,125, ſo enthielte ſie nach der Edm. *Davy*'ſchen Tabelle in 100 faſt genau 25 Gew. Th. (1 Atom) Säure und 75 Gew. Th. (12 Atomen) Waſſer.

Will man die Salzſäure auf dem pneumatiſchen (ſogenannten trocknen) Wege darſtellen, ſo muſs das dazu beſtimmte Kochſalz darum vorher geſchmolzen werden, damit es in voluminöſern und compacteren Stücken, als das gewöhnliche Kochſalz iſt, erhalten und dadurch die allzu ſchnelle und tumultuariſche Reaction der Schwefelſäure verhindert werde. 3 Theile des in einem bedeckten heſſiſchen Schmelztiegel geſchmolzenen, ausgegoſſenen und wieder erkalteten Kochſalzes zerſtücke man gröblich, gebe ſolches in einen geräumigen Glaskolben oder kolbenartigen Krug von Steingut, deſſen Mündung ungefähr $\frac{3}{4}$ Zoll weit iſt, und gieſse, wenn man keinen Ueberſchuſs von Säure anwenden und, als Rückſtand, neutrales ſchwefelſaures Natron erhalten will, 2 $\frac{1}{2}$ Theile Schwefelſäure von 1,85 oder 1,84 ſpec. Gewichte darüber. Man paſſe dann in die Mündung des Kolbens einen mit einer 2ſchenkligen Gasleitungsröhre verſehenen Kork, verkitte dieſen, wenn er nicht vollkommen ſchlieſst, mit einem Kitt aus gutem Leinölfirniſs und Thon, ſetze den ſo vorgerichteten Kolben in ein Sandbad oder auf einen Drathkorb und ſenke zugleich den äuſsern (längern) Schenkel der Gasleitungsröhre in eine Flaſche, welche 3 bis 4 Theile deſtillirtes Waſſer enthält und in einem mit kaltem Waſſer angefüllten Gefäſse ruht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt Entwickelung von Salzſäuregas, welches Anfangs mit der atmoſphäriſchen Luft des Deſtillirapparats vermiſcht übergeht und von dem Waſſer in der Vorlageflaſche abſorbirt wird, während die beigemengte Luft durch das Waſſer in Blaſen

aufsteigt und entweicht. Man erhöhe, wenn der Apparat zusammengesetzt ist, die Temperatur durch einige unter den Kolben gelegte brennende Kohlen bis zu dem Grade, bei welchen die Entwickelung des sauren Gases lebhaft von Statten geht, und unterhalte dieselbe so lange, als die Gasentwickelung von gleicher Stärke fortdauert; wird sie schwächer, so steigere man die Temperatur durch verstärktes Kohlenfeuer und fahre damit so lange fort, bis endlich kein Gas mehr übergeht. Das übergehende Salzsäuregas wird, wenn es keine atmosphärische Luft mehr beigemengt enthält, von dem in der Vorlageflasche enthaltenen Wasser total und mit einem eigenen klappernden Schalle absorbirt. Hört dieses Klappern auf, oder erscheinen nur noch *einzelne* schnell verschwindende Gasblasen, so ist der Prozefs zu Ende, und man mufs dann die Gasleitungsröhre schnell aus der sauren Flüssigkeit herausziehen, damit letztere nicht in das Entwickelungsgefäfs übersteige. Hat man das zur Aufnahme der Salzsäure bestimmte Wasser vorher genau gewogen, und wägt man dasselbe, wenn es mit dieser Säure beladen worden, wieder, so findet man aus der Gewichtszunahme, die es erhalten hat, die Menge der Salzsäure, welche absorbirt worden ist, und man kann dann leicht berechnen, wie viel Wasser erforderlich sey, um damit die Auflösung so weit zu verdünnen, dafs sie das verlangte spec. Gewicht oder die geforderte Mächtigkeit bekomme.

In den pharmaceutischen Laboratorien bereitet man die Salzsäure meistens durch Destillation, nach der zuerst von *Göttling* (s. dessen praktische Vortheile und Verbesserungen verschiedener pharm. chem. Operationen. Th. 1. S. 107.) empfohlenen und dann von den Herausgebern der preufs. Pharmacopöe vorgeschriebenen Methode auf folgende Art: Man schüttet in eine geräumige Retorte (durch eine Röhre von Papier, damit der Hals rein bleibe) 6 Theile (Pfund) trocknes weifses Kochsalz und übergiefst dasselbe (durch einen langen Trichter) mit 4 Theilen (Pfund) roher concentrirter Schwefelsäure, die vorher mit 2 Theilen (Pfund) Wasser verdünnt worden sind. Man kittet dann (mit einem aus Roggenmehl und dem ganzen Ei verfertigten steifen Teige) an den Hals der Retorte eine geräumige Vorlage, welche 4 Theile (Pfund) destillirtes Wasser enthält, legt die Retorte in ein Sandbad oder auf einen Drathkorb und unterwirft nun den Inhalt derselben der

Destillation, welche mit gelindem Feuer begonnen und so lange fortgesetzt wird, bis bei endlich nach und nach mehr verstärktem Feuer nichts mehr übergeht. Das Destillat, d. h. die in der Vorlage enthaltene saure Flüssigkeit wird dann wieder über $\frac{1}{12}$ ihres Gewichtes Kochsalz abgezogen („rectificirt") und dabei der zuerst übergehende *rauchende* Theil, als pharmaceutisch-unbrauchbar, von dem nachfolgenden grössern, nicht rauchenden, Theile des Destillats durch Wechseln der Vorlage getrennt.

Empfehlenswerther ist das von *Gehlen* im Repertor. für Pharmacie Bd. I. S. 122. beschriebene Verfahren der Salzsäurebereitung, welches darin besteht, dass man in einer Retorte 10 Theile Kochsalz mit 8 Theilen concentrirter Schwefelsäure, welche vorher nur mit dem dritten Theil (also mit $2\frac{2}{3}$) ihres Gewichts Wasser verdünnt worden ist, in Berührung setzt, dann an den Hals der Retorte einen mit einem 2schenkligen Gasleitungsrohre versehenen tubulirten Ballon kittet, den äussern (längern) Schenkel des Gasleitungsrohrs in eine Flasche senkt, welche 6 — 7 Theile destillirtes Wasser enthält und hierauf, wenn der Kitt fest geworden, zur Destillation schreitet. Diese beginnt, schon bei gelindem Feuer, mit einem zuerst übergehenden Nebel und mit Entwickelung von Salzsäuregas, die sehr lange fortdauert, zuletzt aber — selbst bei unterdessen immer mehr verstärktem Feuer — schwächer wird; dagegen fängt nun die eigentliche Destillation an, die Vorlage (der Ballon) erwärmt sich und es geht, wenn das Feuer in gleichmässiger Stärke unterhalten wird, eine grosse Menge tropfbarflüssiger Salzsäure über. Man unterhält diese Temperatur, bis die Destillation nachlässt und der Ballon erkaltet, verstärkt aber dann die Hitze noch mehr, zuletzt bis zum Fliessen des Inhalts der Retorte, wobei die Gasentwickelung wieder lebhaft wird und noch lange anhält. Hört diese auf, so ist der Process als beendigt zu betrachten. Man findet dann in der Vorlageflasche eine vollkommene farblose und reine Säure, im Ballon aber eine gelbgefärbte rauchende Flüssigkeit — nämlich gemeine oder rohe rauchende Salzsäure. Erstere wird zum medicinischen und pharmaceutischen, letztere aber zum technisch - chemischen Gebrauche in mit Glasstöpseln versehenen Gläsern aufbewahrt.

Verlangt man, daſs die zum medicinischen Gebrauche bestimmte Salzſäure völlig geruchlos ſey, ſo vermiſche man 3 Theile der auf die erſte, zweite oder dritte Art erhaltenen *reinen* Salzſäure mit 1 Theile deſtillirten Waſſers, gebe die ſo verdünnte Säure in eine ganz reine Glasretorte mit loſe angelegter Vorlage, bringe dann die Säure durch untergelegte brennende Kohlen zur Deſtillation und ſetze dieſe ſo lange fort, bis eine völlig geruchloſe Flüſſigkeit übergeht. Man höre ſodann mit der Feuerung auf, laſſe den Deſtillirapparat erkalten und bewahre die in der Retorte enthaltene rückſtändige Flüſſigkeit, nach vorhergegangener Beſtimmung ihres ſpec. Gewichts, als *geruchloſe Salzſäure* (*Acidum muriaticum inodorum*) in mit eingeriebenen Stöpſeln verſehenen Gläſern auf. — Wird die Salzſäure auf die von der preuſs. Pharmacopöe vorgeſchriebene Art rectificirt, ſo erhält man ebenfalls eine geruchloſe Säure, wenigſtens iſt die zweite Hälfte des nicht rauchenden Deſtillats von dieſer Beſchaffenheit.

Erklärung. Wenn Kochſalz (= NaCl) und Schwefelſäurehydrat auf einander wirken, ſo wird erſteres durch die Elemente des Waſſers des letzteren in Salzſäure und Natron verwandelt. Dieſes verbindet ſich mit der Schwefelſäure zu ſchwefelſaurem Natron und die Salzſäure entweicht, weil ſie gasförmig und auch in ihrem im Waſſer aufgelöſten Zuſtande noch flüchtig iſt. Aus der zur Erklärung dieſes Proceſſes dienenden Formel: $NaCl + (SO^3 + HO) = HCl + (NaO + SO^3)$ geht hervor, daſs das Hydratwaſſer der Schwefelſäure den ganzen Erfolg bedingt: waſſerfreie Schwefelſäure und Kochſalz wirken zwar in hoher Temperatur auch auf einander, aber die Reſultate dieſer Reaction ſind dann Chlor, ſchwefelige Säure und ſchwefelſaures Natron, denn $NaCl + 2SO^3 = Cl + SO^2 + (NaO + SO^3)$. Ein Ueberſchuſs von Schwefelſäurehydrat begünſtigt darum den Prozeſs der Bildung und Entwickelung der Salzſäure, weil das Natron geneigt iſt, ſich mit 2 Atomen Schwefelſäure zu verbinden und weil die dadurch hervorgehende Verbindung leichter ſchmelzbar iſt, als das neutrale ſchwefelſaure Natron. Ob die leichte Löslichkeit der Salzſäure in Waſſer die Folge einer *chemiſchen* Affinität und das Produkt (die Auflöſung) etwas anderes, als ein bloſses mechaniſches Gemiſch ſey, iſt bis jetzt noch nicht entſchieden. Vielleicht exiſtirt ein ſalzſaures Waſſerſtoffoxyd ($HO + HCl$), welches zu ſeinem Beſtehen 5 oder ſo viele Atome Waſſer braucht, als die Chlorſäure Sauerſtoff enthält, in welchem Falle das Produkt von 1 Atome Salzſäure und 6 Atomen Waſſer als ein Hydrat von $HO + HCl$ oder vielmehr als eine Verbindung von 1 Atom Chlorſäurehydrat mit 5 Atomen Waſſerſtoff zu betrachten wäre; denn nimmt man (in Gedanken) aus dieſem Hydrate 5 Atomen Waſſerſtoff weg, ſo bleibt Chlorſäurehydrat ($ClO^5 + HO$) übrig ($HCl + 6HO - 5H$

$= ClO^5 + HO$). — Der eigenthümliche Geruch der aufgelösten Salzsäure rührt meistens von etwas beigemengtem Chlor und Brom her. Wird dieselbe in einer Retorte erhitzt, so gehen diese sehr flüchtigen Stoffe über, und die Salzsäure bleibt dann geruchlos zurück.

Gehlen's Verfahren bei Bereitung der Salzsäure ist aus dem Grunde empfehlenswerther, als jedes andere, weil bei demselben die fremdartigen Stoffe, wie z. B. Brom, Eisen, Selen u. s. w., welche im Kochsalze und in der rohen Schwefelsäure enthalten sind, von dem entwickelten Salzsäuregas getrennt werden dadurch, dass sie sich im Ballon verdichten, während das saure Gas rein in die Vorlageflasche übergeht.

Eigenschaften. Die Salzsäure ist im wasserleeren Zustande gasförmig, farblos und 18,2 mal schwerer als Wasserstoffgas: 100 Cub. Zoll derselben wiegen gegen 48 Gran. Sie behauptet ihre Gasform unter dem gewöhnlichen Luftdrucke noch bei der niedrigsten Temperatur und verdichtet sich erst unter einem Drucke von 40 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie riecht eigenthümlich stechend, wirkt erstickend, ist weder zündend, noch brennbar und daher auch unfähig, die Prozesse des Athmens und des Verbrennens zu unterhalten. Sie verhält sich gegen die einfachen Gasarten und die atmosphärische Luft indifferent, zieht aber den in letzterer enthaltenen Wasserdunst an und bildet damit einen weissen Nebel. Vom Wasser wird sie, wie schon angezeigt worden, so begierig wie das Ammoniakgas eingeschlürft. Bei + 20° Cels. und unter dem gewöhnlichen Drucke der Luft nimmt Wasser das 464fache seines Volumens, oder drei Viertel seines Gewichts Salzsäuregas auf und stellt damit, im gesättigten Zustande, eine sehr saure, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1,21 spec. Gewicht dar, welche *concentrirteste* oder *rauchende* (liquide oder wässerige) *Salzsäure* genannt wird. Durch Verdünnung derselben mit Wasser verliert sie die Eigenschaft, zu rauchen, und wird verhältnissmässig specifisch leichter, wie nachstehende von *Edmund Davy* entworfene Tabelle über die Menge des Salzsäuregases in Auflösungen von verschiedenenen specifischen Gewichten zeigt:

Spec. Gewicht.	Gehalt an Säure.	Spec. Gewicht.	Gehalt an Säure.
1,21 . .	42,43 Pc.	1,10 . .	20,20 Pc.
1,20 . .	40,80	1,09 . .	18,18
1,19 . .	38,38	1,08 . .	16,16
1,18 . .	36,36	1,07 . .	14,14
1,17 . .	34,34	1,06 . .	12,12
1,16 . .	32,32	1,05 . .	10,10
1,15 . .	30,30	1,04 . .	8,08
1,14 . .	28,28	1,03 . .	6,06
1,13 . .	26,26	1,02 . .	4,04
1,12 . .	24,24	1,01 . .	2,02
1,11 . .	22,22		

Die concentrirten Auflöſungen der Salzſäure kochen bei niedrigern Temperaturen als das Waſſer, weil ſie Salzſäuregas entlaſſen: ſowie dieſes entweicht und die Auflöſungen dadurch ſchwächer werden, erhöht ſich der Siedpunkt, bis er zuletzt ſein Maximum von + 111° Celſ. erreicht, wo nach *Dalton* das ſpec. Gewicht der Flüſſigkeit nur noch = 1,094 iſt, und der Säuregehalt derſelben nahe 19 Procent beträgt.

Die Salzſäure wirkt auf keinen der unmetalliſchen Elementarſtoffe, aber ſie wird von allen leicht oxydabeln Metallen, z. B. von den Metallen der Alkalien und alkaliſchen Erden, von Eiſen, Zink, Zinn u. e. a. zerſetzt: dieſe verbinden ſich nämlich mit ihrem Radicale, dem Chlor, und ſtoſsen den andern Beſtandtheil, den Waſſerſtoff, ab, welcher gasförmig auftritt und, dem Umfange nach, genau die Hälfte vom Volumen des Salzſäuregaſes beträgt. Auch von baſiſchen Metalloxyden wird ſie zerſetzt, aber ſo, daſs ſich ihr Waſſerſtoff mit dem Sauerſtoff des Oxyds zu Waſſer und das Chlor mit dem Metalle des Oxyds zu einem Haloidſalze verbindet. Die Hyperoxyde und einige Säuren, welche einen Theil ihres Sauerſtoffs nur locker gebunden enthalten, üben auf die Salzſäure eine Wirkung aus, die der jener Metalle gerade entgegengeſezt iſt; ſie entziehen ihr nämlich den Waſſerſtoff und ſetzen das Chlor in Freiheit — eine Eigenſchaft, woran die Salzſäure am ſicherſten erkannt werden kann. Dieſes Verhalten — welches

jedoch nicht blofs der gasförmigen, fondern auch der in Waffer gelöften Salzfäure zukommt — und der Umftand, dafs gleiche Volumtheile Chlor und Wafferftoffgas fich gegenfeitig ohne Raumveränderung zur Salzfäure durchdringen, beweifen, dafs 1 Mafs diefer Säure in Gasform aus $\frac{1}{2}$ Mafs Chlor und $\frac{1}{2}$ Mafs Wafferftoff beftehet. Ihre chemifche Formel ift HCl oder ClH und ihr Atomengewicht (35,4 + 1 =) 36,4.

Die Salzfäure verbindet fich endlich, wie wir in der Folge fehen werden, mit dem Ammoniak zu Salmiak (Chlorammonium), mit dem Terpenthin- und Citronenöl zu Salzen von kampferartiger Befchaffenheit, und mit dem in Entwickelung begriffenen, ölbildenden Gas zu Chlorwafferftoffäther. Ihre Wirkung auf den Alkohol, von dem fie in grofser Menge abforbirt wird, befteht darin, dafs fie ihn beftimmt, ihr feine brennbare Grundlage (C^2H^4) zu überlaffen, um fich mit derfelben zu dem genannten Aether zu verbinden.

Prüfung. Die zum medicinifchen Gebrauche beftimmte Salzfäure mufs wafferklar feyn und das vorgefchriebene fpecififche Gewicht haben (über die Ausmittelung deffelben f. Prüfung des Alkohols). Ift fie dabei ganz geruchlos, fo verdient der Pharmaceut, dafür gelobt zu werden. Ift fie gelb gefärbt und riecht fie fafranartig, fo mufs fie als medicinifch unbrauchbar verworfen werden. Man prüfe fie mit Chlorwaffer auf Brom- und Jodwafferftofffäure, mit Hydrothionwaffer auf fällbare Metalle, und, in ihrem fehr verdünnten Zuftande, 1) mit einer Auflöfung von Chlorbarium auf Schwefelfäure und 2) mit einer Auflöfung von Cyaneifenkalium auf Chloreifen. Alle diefe Reagentien veranlaffen in ganz *reiner* Salzfäure weder Färbung, noch Niederfchläge.

IV. Wafferftoff und Brom.

Bromwafferftofffäure. *Acidum hydrobromicum.*

Synonyme. Bromwafferftoff. Hydrobromfäure.

Das Brom bildet mit dem Wafferftoff eine gasförmige Säure, welche in Hinficht ihrer Eigenfchaften theils der Chlorwafferftofffäure, theils der Jodwafferftofffäure ähnlich ift. Direct vereinigen fich beide Stoffe nicht leicht, wohl aber indirect durch Wahlverwandtfchaft auf verfchiedene Weife, z. B. bei Behandlung des Broms mit Hydrothionfäure, des Bromphosphors mit Waffer, der Bromalkalimetalle mit Schwefelfäurehydrat, der Jodwafferftofffäure mit Brom u. f. w. und kann, wenn fie verlangt werden follte, wie die Jodwafferftofffäure dargeftellt werden. Die Bromwafferftofffäure wird vom Chlor, von den Hyperoxyden und der Salpeterfäure augenblicklich zerfetzt; auch Schwefelfäure zerfetzt diefelbe

partiell so, daſs bromhaltige Bromwasserstoffsäure und schwefelige Säure gebildet werden. M. l. *Fechner's* Lehrbuch der Chemie Bd. 6. S. 206 ff.

V. Wasserstoff und Jod.

Jodwasserstoffsäure. *Acidum hydriodicum.*

Synonyme. Hydriodsäure, Hydriodinsäure.

Geschichte. Die Jodwasserstoffsäure wurde zuerst (im J. 1813.) von *Clement* bei Behandlung des (feuchten) Jods mit Phosphor erhalten, aber nicht genau erkannt, indem er sie als aus $\frac{1}{4}$ Salzsäure und $\frac{3}{4}$ Jod zusammengesetzt glaubte. Erst *Gay-Lussac* entdeckte die wahre chemische Natur dieser Säure und bewies durch eine Reihe höchst interessanter Versuche, daſs sie aus gleichen Volumtheilen Joddampf und Wasserstoffgas zusammengesetzt und ein Analogon der Salzsäure sey (s. *Schweigger's* Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. 9. S. 339 und Bd. 13. S. 384 ff. und *Gilbert's* Annal. Bd. 49. S. 1. ff.).

Bildung. Der Wasserstoff wird vom Jod nicht so stark wie vom Chlor und Brom, aber stärker als vom Schwefel angezogen und es entsteht daher Jodwasserstoffsäure, wenn Jod mit Hydrothionsäure in Berührung kommt. Auch wird dieselbe gebildet, wenn Jod und eine Materie, welche eine starke Affinität zum Sauerstoff hat, wie z. B. Phosphor, gemeinschaftlich auf das Wasser einwirken.

Darstellung. Will man die Jodwasserstoffsäure gasförmig darstellen und sie als Gas anwenden, oder dieses im Wasser auflösen, um auf die schnellste Art die liquide Säure (*acidum hydriodicum liquidum*) zu gewinnen, so lasse man 9 Th. Jod, 1 Th. Phosphor und 1 Th. Wasser auf einander wirken und verfahre dabei auf folgende Art. Man nehme eine an einem Ende zugeschmolzene, etwa 6 Zoll lange und $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll weite Glasröhre und bringe in diese zuerst etwa 9 oder 18 Gran Jod, hierauf eine Lage mit 1 oder 2 Gran Wasser genäſstem Glaspulver, darauf 1 oder 2 Gran in dünne Scheiben zerschnittenen Phosphor, der nicht abgetrocknet zu seyn braucht, und über diesen wieder eine Lage nasses Glaspulver; dann lasse man wieder folgen: Jod, nasses Glaspulver, Phosphor, nasses Glas und so fort, bis die Röhre beinahe voll ist. Man passe hierauf in die Oeffnung derselben einen gut schliessenden Korkstöpsel, welcher in der Mitte durchbohrt und mit einer gebogenen, etwa 2 Linien weiten Glasröhre versehen ist, und leite das äuſsere Ende dieser Röhre auf

den Boden einer Glasflaſche, welche entweder, wenn man die Säure gasförmig erhalten will, mit trockner Luft angefüllt iſt, oder, wenn die Säure verdichtet (liquid) werden ſoll, etwas deſtillirtes Waſſer enthält. Jetzt erhitze man die gefüllte Glasröhre (mit der Flamme einer Spirituslampe) ſo gelinde, daſs das Jod nach und nach die Dampfform annimmt. So wie dieſs geſchieht und der Joddampf mit dem Phosphor und dem Waſſer in Berührung kommt, beginnt die chemiſche Reaction und mit dieſer die Bildung von Jodwaſſerſtoffſäure und phosphoriger Säure: erſtere tritt gasförmig auf und geht in die Vorlegeflaſche über, worin ſie ſich entweder als Gas anhäuft, oder, wenn Waſſer vorhanden iſt, zu einer ſauren Flüſſigkeit verdichtet, letztere bleibt aber in der Röhre mit Glaspulver gemengt zurück.

Eine für den pharmaceutiſchen Chemiker leichtere Methode, die liquide Jodwaſſerſtoffſäure darzuſtellen, bietet das oben angezeigte Verhalten des Jods gegen Hydrothionſäure dar. Man gebe in eine hohe Glasflaſche von 3 bis 4 Pfund Capacität 1 Unze fein zerriebenes Jod, übergieſse dieſes mit 6 bis 12 Unzen deſtillirten Waſſers und leite durch das flüſſige Gemenge, unter beſtändigem Umſchütteln deſſelben, einen Strom von Hydrothionſäuregas ſo lange, bis das Gemenge, welches ſich anfangs dunkelbraun färbt, alle Farbe verloren hat und auch der Schwefel, welcher dabei abgeſchieden wird, farblos erſcheint. Die farbloſe Flüſſigkeit ſtellt eine Auflöſung der Hydriodinſäure in Waſſer dar. Man filtrire dieſelbe möglichſt ſchnell und bringe ſie durch Erhitzen bis zum lebhaften Sieden in einer (mit einer kleinen Vorlage verſehenen) Retorte auf die verlangte Stärke. Die ſtärkſte oder concentrirteſte, liquide Hydriodinſäure hat ein ſpec. Gewicht von 1,70 und ſiedet erſt bei + 128° Celſ., wo ſie unzerſetzt deſtillirt. Will man ſie alſo von dieſer Dichtigkeit erhalten, ſo ſetze man das Sieden der wäſſerigen Säure ſo lange fort, bis das Uebergehende anfängt ſtark ſauer zu reagiren. Man unterbreche dann das Sieden, fülle die rückſtändige Flüſſigkeit auf mehrere kleine, luftdicht zu verſchlieſsende Gläſer und hebe dieſelbe in dieſen, ſorgfältig vor dem Zutritte der Luft geſchützt, zum Gebrauche auf. —

Die zur Bildung der Hydriodſäure erforderliche Hydrothionſäure wird durch Behandlung des Schwefeleiſens mit verdünnter Schwefelſäure oder Salzſäure dargeſtellt. 44 Gewichtstheile Schwefeleiſen liefern, wenn es rein iſt, 17 Gewichtstheile Hydrothionſäure, womit 126 Gewichtstheile Jod in 127 Gewichtstheile Hydriodſäure verwandelt werden können.

Erklärung. Wenn Jod und Phosphor auf einander wirken, ſo entſteht Jodphosphor, welcher, wenn er mit Waſſer in Berührung kommt, dieſes augenblicklich zerſetzt und ſich in Jodwaſſerſtoffſäure und Phosphorſäure oder phosphorige Säure (je nach dem Verhältniſſe ſeiner Beſtandtheile) verwandelt.

Kommt Jod mit Hydrothionſäure in Berührung, ſo verbindet es ſich mit dem Waſſerſtoff derſelben zu Jodwaſſerſtoffſäure und ſcheidet den Schwefel, indem es wegen ſtärkerer Affinität an deſſen Stelle tritt, ab. Der ſich ausſcheidende Schwefel iſt anfangs weich, häuft ſich daher in Klumpen zuſammen und ſchlieſst dabei ſo viel unverändertes Jod ein, daſs er ſchwarzbraun erſcheint; bringt man ihn aber durch Reiben mit der bereits gebildeten Jodwaſſerſtoffſäure in vielfache Berührung, ſo löſet dieſe das eingeſchloſſene Jod auf und der Schwefel bleibt dann faſt farblos zurück. Die Auflöſung des Jods in ſeiner Waſſerſtoffſäure iſt braun, wird aber durch fortgeſetztes Einſtrömen von Hydrothionſäuregas ſehr bald ganz farblos. Löſet man das Jod in wäſſerigem Weingeiſte auf und läſst in dieſe Auflöſung das Hydrothionſäuregas ſtrömen, ſo ſcheidet ſich der Schwefel rein, d. h. ohne Jod aus und man kann dann den Weingeiſt durch Erhitzen der Flüſſigkeit von der gebildeten Hydriodſäure entfernen. Doch bildet ſich dabei oft etwas Jodwaſſerſtoffäther und ſtinkendes Schwefelharz, welches der Säure einen unangenehmen Geruch giebt.

Eigenſchaften. Die Jodwaſſerſtoffſäure iſt ein farbloſes Gas, welches 63½ mal ſchwerer, als Waſſerſtoffgas iſt. Sie riecht dem Salzſäuregas ähnlich; iſt weder zündend, noch brennbar, daher auch nicht athembar, raucht an der Luft und reagirt ſtark ſauer. Vom Waſſer wird ſie begierig und in ſo groſser Menge eingeſchlürft und dabei ſo feſt gebunden, daſs die dadurch hervorgehende liquide Säure im geſättigten Zuſtande ein ſpec. Gewicht von 1,70 hat und durch Deſtillation nicht zerſetzt wird. Die liquide Säure hat den Geruch des Gaſes, ſchmeckt ſtechendſauer und ſchrumpfend und wird an der Luft durch Aufnahme von Sauerſtoff partiell zerſetzt, wobei ſie ſich braun färbt und in hydriodige Säure ($= HJ^2$) verwandelt.

Die Jodwasserstoffsäure wird in ihrem gasförmigen und liquiden Zustande von dem Chlor und Brom, so wie auch von den Hyperoxyden, der Salpetersäure und der Schwefelsäure zersetzt, so dass das Jod ausgeschieden wird: Quecksilber und einige andere Metalle entziehen ihr das Jod und setzen den Wasserstoff in Freiheit und sie kann daher nicht über Quecksilber aufgefangen werden. Gegen Ammoniak, ölbildendes Gas und Alkohol verhält sie sich, wie die Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Sie ist wie diese zusammengesetzt, d. h. sie besteht aus gleichen Volumtheilen Joddampf und Wasserstoffgas und der Raum, den sie im gasförmigen Zustande einnimmt, ist daher ebenfalls doppelt so groſs, als das Volumen des in ihr enthaltenen Wasserstoffgases. Ihr Atomengewicht ist 127 und ihre chemische Formel HJ oder JH.

Prüfung. Die Echtheit der Jodwasserstoffsäure erkennt man daran, dass sie 1) beim Erhitzen mit Braunstein (violetten) Joddampf ausgiebt, 2) beim Vermischen mit Chlorwasser Jod fallen lässt, und 3) in ihrem mit einem Alkali neutralisirten Zustande mit Quecksilberoxydsalzen einen scharlachrothen Niederschlag (Quecksilberjodid) bildet.

VI. Wasserstoff und Schwefel.

Hydrothionsäure. *Acidum hydrothionicum.*

Synonyme. Schwefelwasserstoffsäure (*Acidum hydrosulphuricum*). *Schwefelwasserstoff* (*Hydrogenium sulphuratum, Sulphuretum hydrogenii*).

Geschichte. Die Hydrothionsäure wurde im J. 1772 von *Scheele* entdeckt (s. dessen Abhandl. von der Luft und dem Feuer. Upsal und Leipzig 1777. §. 97.) und von ihm *stinkende Schwefelluft* genannt. *Kirwan* machte im J. 1785 zuerst auf die sauern Eigenschaften dieser Scheelischen Luft aufmerksam und nannte dieselbe *Schwefelleberluft.* Später wurde sie noch genauer, besonders von *Berthollet* und nach diesem von *Hy Davy, Gay-Lussac, Thenard* u. m. A. untersucht und so nicht allein ihre chemische Constitution, sondern auch ihr Verhalten gegen einfache und zusammengesetzte Stoffe und ihre Wirkung auf den thierischen Organismus näher erforscht. *Trommsdorff* führte sie zuerst im J. 1800 unter den Säuren auf und gab ihr den Namen *Hydrothionsäure.*

Vorkommen und Bildung. Die Hydrothionsäure findet sich natürlich in den warmen und kalten Schwefelwässern und wird erzeugt, wenn Wasserstoff und Schwefel, gleichzeitig auftretend, im Entwickelungsmomente einander begegnen, z. B. wenn Schwefelmetalle, welche das Wasser

und die Wasserstoffsäuren zersetzen können, mit einer gewässerten Sauerstoffsäure oder mit einer starken Wasserstoffsäure in Berührung kommen. Auch bildet sie sich bei lange dauernder Berührung organischer Substanzen mit Wasser, welches schwefelsaure Salze aufgelöst enthält, und *Döbereiner* hat im J. 1811 dargethan, dass die kalten Schwefelwässer aus dem Gypswasser durch die Reaction eines moorigen Bodens während des Durchsickerns desselben erzeugt werden.

Darstellung. Man wendet zur Darstellung der Hydrothionsäure Schwefelantimon, Schwefeleisen oder Schwefelcalcium an. Das Schwefelantimon wird zuerst pulverisirt und dann in einem Apparate, wie der zur Bereitung des Chlors empfohlene ist, mit der 5- bis 6fachen Gewichtsmenge concentrirter (rauchender) Salzsäure übergossen und damit nach und nach bis zum schwachen Sieden der Flüssigkeit erhitzt. Das sich alsbald entwickelnde Hydrothionsäuregas wird, wenn durch dasselbe alle Luft des Entwickelungsapparats ausgetrieben ist, unter Wasser in Flaschen aufgesammelt, die mit warmem Wasser angefüllt sind, worauf die mit dem Gase gefüllten Flaschen unter Wasser luftdicht verkorkt, mit nasser Blase verbunden und mit der Aufschrift: *Acidum hydrothionicum gasiforme* versehen, aufbewahrt werden. — Die atmosphärische Luft des Entwickelungsapparats, die zuerst übergeht, ist stets mit mehr oder weniger Hydrothionsäuregas geschwängert und muss, da dieses auf den thierischen Körper nachtheilig wirkt und die Luft des Arbeitsraumes höchst übelriechend macht, in mit Wasser gefüllten Glasflaschen besonders aufgesammelt werden. Letztere stellt man dann offen an die freie Luft, wo sich das stinkende Gasgemisch sehr bald zerstreut, so dass schon nach $\frac{1}{4}$ Stunde jede Flasche wieder mit völlig geruchloser Luft erfüllt ist.

Will man das Hydrothionsäuregas aus Schwefeleisen darstellen, so gebe man von diesem (in seinem gröblich gepulverten Zustande) 1 Theil in das Entwickelungsgefäss des oben (S. 12) zur Entwickelung des Wasserstoffgases beschriebenen Apparats und übergiesse dasselbe mit einer Mischung aus 1 Th. concentrirter Schwefelsäure (von 1,85 spec. Gew.) und 3 bis 4 Th. Wasser oder, statt dieser, mit Salzsäure von 1,10 bis 112 spec. Gewichte. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wirken Schwefeleisen und Säuren auf einander und die durch diese Reaction veranlasste Gasentwickelung wird nach kurzer Zeit so lebhaft, dass man nicht säumen darf,

das Gasentwickelungsgefäſs mit der Gasleitungsröhre zu verſehen und dieſe unter die Brücke der mit Waſſer gefüllten pneumatiſchen Wanne zu führen, wo das Hydrothionſäuregas auf die oben beſchriebene Art in mit warmem Waſſer gefüllten Glasflaſchen aufgeſammelt wird. Je feiner das Schwefeleiſen zerrieben worden, deſto lebhafter iſt die Entwickelung des Hydrothionſäuregaſes: ſoll dieſe langſam von Statten gehen, ſo wende man eine ſehr verdünnte Säure und das Schwefeleiſen nur in grob gepulvertem Zuſtande an.

Verlangt man die Hydrothionſäure in flüſſiger Form, d. h. in Waſſer aufgelöſt, in welchem Zuſtande ſie *liquide Hydrothionſäure* (*Acidum hydrothionicum liquidum*) oder *Hydrothionwaſſer* (*Aqua hydrothionica*), *Schwefelwaſſerſtoffwaſſer* (*Aqua hydroſulphurata*) und *Schwefelleberluftwaſſer* (*Aqua hepatica*) genannt wird; ſo öffne man eine der mit Hydrothionſäuregas gefüllten Flaſchen unter kaltem deſtillirten Waſſer und laſſe von dieſem etwas (ungefähr $\frac{1}{50}$ ihres Raums) in dieſelbe eindringen. Dann verſchlieſse man die Flaſche unter Waſſer mit dem Finger, ſchüttele einige Augenblicke das eingedrungene Waſſer mit dem Hydrothionſäuregas, tauche die Mündung der Flaſche wieder unter das Waſſer, ziehe den Finger einen Augenblick zurück, damit eine neue Quantität Waſſer eintrete und ſetze dieſe mechaniſche Operation des Schüttelns und augenblicklichen Lüftens der Flaſche ſo lange fort, bis letztere ganz mit Waſſer gefüllt iſt, oder bis kein Waſſer mehr eindringt. Das Waſſer wird auf dieſe Art mit ſeinem *gleichen* Volumen Hydrothionſäuregas geſchwängert und kann nun als *Hydrothionwaſſer* ſogleich verwendet oder in mehreren kleinen, luftdicht mit Kork verſchloſſenen, Flaſchen zum Gebrauche aufbewahrt werden.

Setzt man zu 4 Unzen Hydrothionwaſſer 1 Drachme Weinſteinſäure und läſst dieſe ſich in jenem auflöſen, ſo erhält man das *ſäuerliche Hydrothionwaſſer* (*Aqua hydroſulphurate acidula*), welches früher unter dem Namen *Hahnemann's Probeflüſſigkeit* (*Liquor probatarius Hahnemanni*) bekannt war. Dieſe Flüſſigkeit dient zur ſichern Entdeckung des Bleioxyds (und aller derjenigen Metalloxyde oder Metallſalze, welche durch die Hydrothionſäure zerſetzt werden) in den Weinen. Man bereitet dieſelbe auch *ex tempore* auf die Art, daſs man 30 Gran Schwefelcalcium, 60 Gran Weinſteinſäure

und 16 Unzen destillirtes Wasser in einer verschlossenen Flasche, welche von diesem Gemenge fast ganz angefüllt ist, einige Minuten lang zusammengeschüttelt und dann die Flüssigkeit durch ruhiges Stehen sich klären läſst. Die geklärte Flüssigkeit ist Hydrothionwasser, das eine kleine Menge des gebildeten weinsauren Kalks aufgelöst enthält und welches fast in allen den Fällen gebraucht werden kann, wozu das reine Hydrothionwasser bestimmt ist; sie wird von dem Niederschlage klar abgegossen, in dem angegebenen Verhältnisse mit Weinsteinsäure angesäuert und zum Gebrauche aufbewahrt.

Erklärung. Wenn Salzsäure und eines der genannten Schwefelmetalle sich gegenseitig berühren, so verbindet sich das Chlor der erstern mit dem Metalle der letztern zu einem Chlorid, während der Wasserstoff der Säure sich mit dem Schwefel des Schwefelmetalles zu Schwefelwasserstoffsäure vereinigt. Dieser Prozeſs ist bedingt durch die groſse Affinität des Chlors zu den leicht verbrennlichen Metallen. Die Formel $FeS + ClH = FeCl + HS$ erläutert den Vorgang.

Läſst man auf Schwefeleisen oder Schwefelcalcium gewässerte Schwefelsäure oder Weinsteinsäure einwirken, so oxydirt sich das Metall der Schwefelverbindung auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers zu basischem Oxyd, welches von der Säure aufgenommen wird. Der dadurch aus dem Wasser frei werdende Wasserstoff aber tritt mit dem gleichzeitig in Freiheit gesetzten Schwefel zu Schwefelwasserstoffsäure zusammen (CaS oder $FeS + (SO^3 + HO) = (CaO + SO^3)$ oder $(FeO + SO^3) + HS$).

Die Hydrothionsäure löset sich im Wasser weit schwerer, als jede der vorhergehenden Wasserstoffsäuren auf, verbindet sich mit demselben nicht chemisch, sondern nur mechanisch und kann daher bloſs durch Schütteln mit Wasser in den liquiden Zustand übergeführt werden. Auch vom Alkohol wird sie nur mechanisch, jedoch in gröſserer Menge als vom Wasser, aufgelöst.

Die Ansäuerung des Hydrothionwassers mit Weinsteinsäure hat zum Zweck, die Reaction desselben auf Eisen, welches zufällig in dem auf Bleioxyd zu prüfenden Weine vorhanden seyn kann, unmöglich zu machen. Salzsäure würde diesem Zwecke besser entsprechen, und in der That wenden viele Pharmaceuten diese statt jener an.

Eigenschaften. Das Hydrothionsäuregas ist farblos und 17mal schwerer, als das Wasserstoffgas. Es riecht höchst unangenehm, wie faule Eier, und schmeckt (in seinem in Wasser gelösten Zustande) schwach säuerlich, schwefeliggeistig und brennend. Es ist irrespirabel und wirkt, selbst in Verbindung mit atmosphärischer Luft eingeathmet, höchst tödtlich; nur in seinem mit

dem 6000- bis 12000fachen Volumen dieſer Luft verdünnten Zuſtande kann es ohne Nachtheil eingeathmet werden. Es iſt ſehr brennbar, verpufft heftig, wenn es mit Sauerſtoffgas oder atmoſphäriſcher Luft vermengt und entzündet wird, und bildet beim Verbrennen gleiche Atome Waſſer und ſchwefelige Säure, wobei es das Anderthalbfache ſeines Volumens Sauerſtoffgas abſorbirt. Dieſs beweiſt, daſs es aus gleichen Atomen Schwefel und Waſſerſtoff beſteht; ſeine chemiſche Formel iſt daher HS oder SH und ſein Miſchungsgewicht = 17. Der Raum, den es einnimmt, iſt genau ſo groſs, wie das Volumen des in ihm enthaltenen Waſſerſtoffgaſes. Durch einen ſehr ſtarken Druck und Erkältung läſst es ſich nach *Faraday* zu einer farbloſen, ſehr beweglichen Flüſſigkeit von 0,9 ſpec. Gewichte verdichten. Es röthet Lackmuſs und reagirt alſo ſauer. Die 3 Salzzeuger, die ſalpetrige Säure, die waſſerfreie Schwefelſäure und die in Waſſer aufgelöſte ſchwefelige Säure entziehen ihm den Waſſerſtoff und ſetzen den Schwefel in Freiheit. Eben ſo wird es von faſt allen Metalloxyden zerſetzt, wobei ſich ſein Waſſerſtoff mit dem Sauerſtoff der letztern zu Waſſer und ſein Schwefel mit dem Metalle derſelben zu Schwefelmetall verbindet. Dieſe Zerſetzung findet auch Statt, wenn die Metalloxyde mit Sauerſtoffſäuren oder die Metalle mit Chlor, Jod oder Brom verbunden ſind: im letzten Falle wird der Waſſerſtoff von dem Salzzeuger aufgenommen und dieſer dadurch in Waſſerſtoffſäure verwandelt. Einige Metalle entziehen ihm, beſonders unter Mitwirkung der Wärme, den Schwefel und ſetzen den Waſſerſtoff in Freiheit. Es löſet ſich im Waſſer leichter oder ſchneller, als das Kohlenſäuregas, aber viel ſchwerer, als die Waſſerſtoffſäuren der 3 Salzzeuger auf. Die Auflöſung beſitzt den eigenthümlichen Geruch des Gaſes und verhält ſich auch chemiſch ganz wie dieſes. Beim Erhitzen und auch ſchon an offener Luft entweicht des Gas und die Auflöſung muſs daher an einem kühlen Orte und in gut verſchloſſenen Gläſern aufbewahrt werden. Von dem gasförmigen und wäſſerigen Ammoniak wird die Hydrothionſäure raſch abſorbirt; beide verbinden ſich chemiſch mit einander zu Schwefelammonium.

Prüfung. Will man das Hydrothionſäuregas auf ſeine Reinheit prüfen, ſo tauche man die Mündung eines damit gefüllten Glaſes unter reines Kalkwaſſer und ſchüttle es mit

diesem. Wird das Gas vollständig absorbirt und bleibt dabei das Kalkwasser ganz klar, so ist das Gas rein. Bleibt aber ein Rückstand von Gas, oder wird das Kalkwasser getrübt, so enthält es im ersten Falle entweder Wasserstoffgas, oder atmosphärische Luft, und im zweiten Falle Kohlensäuregas. Die Auflösung der Hydrothionsäure in Wasser kann weder Wasserstoffgas noch Luft, wohl aber Kohlensäure enthalten, und muss daher auf diese mit Kalkwasser geprüft werden. Ist die Auflösung gehörig mit Hydrothionsäure gesättigt, so löset 1 Kubikzoll (= dem Raum von 288 Gran Wasser) derselben 3 bis 3,25 Gran Jod zu einer *farblosen* Flüssigkeit auf. Das beste Mittel, das Hydrothionwasser auf seine Stärke zu prüfen, ist also das Jod: man kann 4 Gran desselben in 1 Drachme Weingeist auflösen und die Auflösung mit 1 Kubikzoll Hydrothionwasser nach und nach vermischen, so lange, bis dieselbe von diesem nicht mehr entfärbt wird. Aus dem Gewichte der zurückbleibenden Jodauflösung berechnet man dann die Menge der Hydrothionsäure.

Anwendung. Die Hydrothionsäure dient wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit als ein ganz vorzügliches Reagens für alle diejenigen Metallverbindungen, welche ihre Zersetzung bewirken und dabei selbst zersetzt werden, so, dass der Erfolg sich durch eine auffallende Veränderung ihrer in die Sinne fallenden Eigenschaften kund thut. Man wendet sie daher bei Prüfungen zur Entdeckung solcher Metalle an, welche in ihrem mit Sauerstoff und Sauerstoffsäuren oder mit Salzzeugern verbundenen und in Wasser aufgelösten Zustande mit der Hydrothionsäure unauflösliche Schwefelverbindungen von besonderer Farbe bilden. Die Farbe dieser Verbindungen ist von den Salzen

des Zinks — — — — —	weiss
des Zinnoxyduls — — —	chokoladebraun
des Zinnoxyds — — — —	gelb
des Cadmiums — — — —	chromgelb
des Antimons — — — —	orange
des Wismuths — — — —	schwarzbraun
des Kupfers — — — —	dunkelbraun (olivengrün)
des Bleis — — — — —	braunschwarz
des Quecksilbers — — —	schwarz
des Silbers — — — —	schwarz
des Platins — — — —	schwarzbraun
der arsenigen Säure — —	königsgelb

Die Salze von Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel u. a. werden nicht von der reinen, wohl aber von der mit Ammoniak verbundenen Hydrothionsäure zu Schwefelmetallen niedergeschlagen. Auch dient die Hydrothionsäure zur Entdeckung der schwefeligen Säure und zur Trennung aller mit Bleioxyd verbundenen Mineral-, Pflanzen- und Thiersäuren.

Die sehr gewässerte Hydrothionsäure, wie solche natürlich in den Schwefelwässern vorkommt, wird innerlich und äusserlich als ein kräftiges Heilmittel gebraucht. Diese Wässer enthalten, ausser Hydrothionsäure, auch Kohlensäure und verschiedene Salze, z. B. Chlornatrium, schwefelsaures und kohlensaures Natron oder schwefelsauren und kohlensauren Kalk, Schwefelnatrium oder Schwefelcalcium u. dergl. Man

kann sie nach *Döbereiner* (s. *dessen* Anleitung zur Darstellung und Anwendung der Bäder und Heilwässer. Jena 1816.) künstlich darstellen und zwar 1) *zum Trinken* auf die Art, daſs man 3 Pfund künstliches kohlensaures Waſser mit 6 bis 8 Gran Schwefelcalcium, oder 3 Pfund Selterwaſser mit 6 bis 8 Gran Schwefelnatrium vermischt und 2) *zum Baden* durch Zusammenmischen von 200 bis 250 Maſs Waſser mit 4 bis 8 Loth Schwefelcalcium, eben so viel gepulverter Kreide und 6 bis 12 Loth englischer Schwefelsäure, die vorher mit Waſser verdünnt worden.

b) Geschwefelte Hydrothionsäure. *Acidum hydrothionicum sulphuratum.*

Synonyme. Waſserstoffschwefel, hydrothionige Säure. (*Acidum hydrothiosum.*)

Die Hydrothionsäure kann noch mehr Schwefel, als sie bereits enthält, in sich aufnehmen und damit, wie es scheint, mehrere eigenthümliche Verbindungen bilden. Man kennt jedoch nur eine von diesen Verbindungen genau, nämlich diejenige, welche sich bildet, wenn eine Auflösung des mit 5 Atomen Schwefel verbundenen Kaliums (= KS^5) tropfenweise in so viel verdünnte Salzsäure unter beständigem Umrühren oder Schütteln gegoſsen wird, daſs nach der Zersetzung der Auflösung noch ein bedeutender Ueberschuſs von Säure bleibt. Es entwickelt sich bei diesem Verfahren kaum eine Spur von Hydrothionsäure, aber es entsteht, auſser Chlorkalium, eine ölige Flüſsigkeit, die zu Boden sinkt und welche aus 1 Atom Waſserstoff und 5 Atomen Schwefel oder aus 1 Atom Hydrothionsäure und 4 Atomen Schwefel zusammengesetzt (also HS^5) ist. Diese von *Berthollet* entdeckte Verbindung ist ölartig, dickflüſsig, durchsichtig, gelb von Farbe, schwerer als Waſser, brennbar und riecht wie faule Eier. An der Luft, unter Waſser und in der Wärme zerfällt sie in Hydrothionsäure und Schwefel; in einem luftdicht (hermetisch) verschloſsenen Glase aber, und auch in Berührung mit Salzsäure erleidet sie keine Veränderung. Sie verbindet sich mit den Alkalien zu Schwefellebern und könnte daher *Schwefelleberſäure* oder *Schwefelleberzeuger* genannt werden.

Vierter Abſchnitt.

Von den Verbindungen des Stickſtoffs und Kohlenſtoffs mit einfachen Stoffen. Azotide und Carbonide.

Es giebt auſser den bereits in dem zweiten und dritten Abſchnitte dieſes Buches abgehandelten Verbindungen des Stickſtoffs und Kohlenſtoffs mit dem Sauerſtoff und Waſſerſtoff noch einige derſelben mit andern Arten der Elementarmaterie, die als Gegenſtände der pharmaceutiſchen Chemie zu betrachten ſind, und zwar 1) Verbindungen des Stickſtoffs mit dem Kohlenſtoff, welche von ſaurer Natur ſind, und 2) Verbindungen des Kohlenſtoffs und des ölbildenden Gaſes mit Chlor, Jod und Schwefel, welche weder ſauer, noch baſiſch reagiren, ſondern ſich faſt ganz neutral oder indifferent verhalten. Die anderweiten Verbindungen des Stickſtoffs, z. B. die mit Chlor, Jod, Silber, Gold und Platin, gehören nicht zu den pharmaceutiſch-chemiſchen Präparaten; von ihrer Bildung und chemiſchen Conſtitution handelt der Artikel: *Ammoniak* (S. 198.)

Stickſtoff und Kohlenſtoff.

a) Thieriſche Kohle. *Carbo animalis.*

Synonyme. Stickſtoffkohle, Knochenkohle (*Ebur uſtum nigrum*), Blutkohle.

Bildung. Verbindungen von Kohlenſtoff und Stickſtoff bilden die Grundlage thieriſcher Materie. Wird eine Art ſolcher Materie, z. B. Galactin, Gelatin (Leim), Eiweiſs, Fleiſch, trocknes Blut, Klauen, Knochen, Haare, Wolle, Federn u. dergl. in einer eiſernen oder irdenen Retorte, welche mit einer tubulirten Vorlage und einer mit der pneumatiſchen Wanne in Verbindung geſetzten Gasleitungsröhre verſehen iſt, der Einwirkung des (nach und nach bis zum lebhaften Glühen der Retorte verſtärkten) Feuers ausgeſetzt; ſo verwandelt ſie ſich in Folge der durch die Wärmethätigkeit abgeänderten Affinität ihrer Elemente, — welche Kohlenſtoff, Stickſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff ſind, in alle diejenigen Produkte, welche in hoher Temperatur aus denſelben hervorgehen können. Dieſe Produkte ſind: Waſſer,

Kohlensäure, Kohlenwasserstoffgas, ölbildendes Gas, Blausäure, Ammoniak, empyreumatisches Oel (*Oleum animale foetidum* bestehend aus Brandharzen, Thierbrandsäure, Brandextractivstoff, verschiedenen fetten Brandalkaloiden oder Fettbasen, z. B. Odorin, Animin, Olonin, Ammolin, Fuscin u. s. w. s. *Unverdorben* in *Poggendorff's* Annalen. Bd. 8. S. 253. 397. 477. Bd 11. S. 39.) und stickstoffhaltige Kohle. Alle die erst genannten Produkte gehen theils gas-, theils dampfförmig in die Vorlage u. s. w. über, und die Stickstoffkohle bleibt als eine feuerbeständige Materie in der Retorte zurück.

Zubereitung. Die durch trockne Destillation thierischer Substanzen gewonnene Kohle muss, wenn sie bei pharmaceutisch-chemischen Arbeiten zum Entfärben saurer oder salziger Flüssigkeiten gebraucht werden soll, entweder besonders vorbereitet oder gereinigt werden. Die Vorbereitung hat zum Zweck, sie möglichst porös zu machen, weil dadurch ihre farb- und geruchzerstörende Kraft bedeutend erhöht wird: die Reinigung aber dient zur Entfernung aller im Wasser oder in sehr verdünnten Säuren auflöslichen Stoffe. Die Vorbereitung, welcher nur die Blut-, Leim- und Fleischkohle unterworfen wird, besteht darin, dass man die fein zerriebene Kohle (von Blut, Leim oder Fleisch) mit ihrem doppelten Gewichte gereinigter Potasche innigst vermengt, das Gemenge in einem bedeckten hessischen Schmelztiegel 1 Stunde lang der Rothglühhitze aussetzt und die geglühte Masse nach dem Erkalten erst mit wenigem Wasser auskocht, wodurch eine, noch potaschenhaltige, Auflösung von Blutlaugensalz (Cyaneisen-Kalium) erhalten wird, und hierauf so lange mit reinem kochenden Wasser auswäscht, bis dieses nicht im geringsten mehr alkalisch reagirt. Die rückständige Kohle wird hierauf getrocknet, noch einmal für sich schwach geglüht und in wohlverschlossenen Gläsern unter dem Namen: *Carbo animalis praeparatus*, aufbewahrt. Die Knochenkohle enthält, nach *Franz Döbereiner*, ausser Stickstoffkohle und basischem phosphorsauren Kalk, etwas Chlornatrium, pyrophosphorsaures und kohlensaures Natron uud Schwefelcalcium. Dieselbe wird, um sie von diesen in Wasser auflöslichen Stoffen zu befreien, in ihrem gepulverten Zustande einige Stunden lang mit der 6fachen Menge ihres Gewichtes Wasser, welches schwach mit Salzsäure angesäuert worden (man wende auf 1 Pfund Knochenkohle 2 bis 3 Loth gemeine concentrirte Salzsäure an) digerirt, dann zu wiederholten Malen mit heissem oder

kochendem Waſſer ausgewaſchen, hierauf getrocknet und endlich einige Minuten lang ſchwach geglüht worauf ſie, noch warm, in gut zu verſchlieſsende Flaſchen gegeben und unter dem Namen: *gereinigte Knochen-* oder *Beinkohle* aufbewahrt wird.

Erklärung. Wenn Stickſtoffkohle mit Potaſchenkali (oder überhaupt mit Kali) geglüht wird, ſo entzieht der Kohlenſtoff dem Kali ſeinen Sauerſtoff und reducirt dieſes (wenigſtens theilweiſe) zu Kalium. Die durch die ſtarke Affinität dieſes Metalles bedingte Tendenz deſſelben, nicht iſolirt, ſondern nur in Verbindung mit acider Materie zu beſtehen, veranlaſst, daſs ſich gleichzeitig 1 Atom Kohlenſtoff mit 1 Atom Stickſtoff zu Cyan (= CN oder Cy) verbindet, welches in dem Augenblicke ſeines Entſtehens mit dem Kalium in Verbindung tritt und damit Cyankalium (= KCy) bildet. Enthält die Kohle auch Eiſen, ſo wird dieſes von dem Cyankalium aufgenommen und dadurch letzteres in Cyaneiſen - Kalium ($= FeK^2Cy^3$) verwandelt, welches eine in Waſſer leicht auflösliche Verbindung darſtellt und daher durch Waſſer ausgezogen werden kann. Dadurch, daſs das Kalium der Potaſche der thieriſchen Kohle 1 Atom Kohlenſtoff, 1 Atom Stickſtoff und alles Eiſen entzieht, wird die Kohle ſo porös, daſs ſie die färbenden und riechenden Stoffe mit weit gröſserer Kraft anzieht, als ſolche von der Pflanzenkohle angezogen werden.

Die Reinigung der Knochenkohle bedarf keiner Erklärung. Dieſe Kohle wirkt ebenfalls ausgezeichnet farb - und geruchzerſtörend, weil der in ihr enthaltene phosphorſaure Kalk ſie ſehr porös macht. Wird dieſer durch Salzſäure ganz ausgezogen, ſo bleibt reine Stickſtoffkohle zurück, welche jedoch nicht mehr ſo wirkſam iſt, wie die unzerſetzte Knochenkohle. Gewiſſe Arten von Torf (beſonders Papiertorf) geben, wenn ſie in einem Schmelztiegel, mit Sand bedeckt, gut verkohlt werden, eine Kohle, die ſo wirkſam wie die beſte Knochenkohle iſt.

Eigenſchaften. Die thieriſche Kohle beſitzt faſt alle Eigenſchaften der Pflanzenkohle (S. 19). Sie iſt nämlich, wie dieſe, undurchſichtig, ſchwarz oder ſchwarzgrau und metalliſch glänzend, geruch - und geſchmacklos, unſchmelzbar, feuerbeſtändig und brennbar, aber ſie verbrennt weit ſchwieriger, als die Pflanzenkohle. In ihrer farbe - und geruchzerſtörenden Wirkung übertrifft ſie, wenn ſie auf die oben angegebene Art vorbereitet worden, die Pflanzenkohle bei weitem. Sie zerſetzt, nach *Geiger*, viele in Waſſer aufgelöſte Metallſalze und ſcheidet, nach den Erfahrungen dieſes Chemikers, alle diejenigen Metalle ab, welche, wie z. B. das Eiſen, Kupfer, Blei u. a., mit dem Cyan unlösliche Verbindungen bilden; wogegen ſolche Metalle, welche

mit dem Cyan auflösliche Verbindungen darftellen, wie z. B. Queckfilber, von ihr nicht ausgefchieden werden. Diefe (fchon früher von *Trommsdorff* auch an der Pflanzenkohle wahrgenommene) Eigenfchaft kann der pharmaceutifche Chemiker benutzen, um wäfferige Salzauflöfungen, verdünnte Säuren u. f. w. durch blofse Digeftion mit thierifcher Kohle von zufällig beigemengten Metallfalzen zu befreien. Die Leimkohle befteht nach *Döbereiner* aus 3 Atomen Kohlenftoff und 1 Atom Stickftoff, denn fie giebt bei der pyrochemifchen Behandlung mit Kupferoxyd ein Gasgemifch, welches aus 1 Vol. Stickgas und 6 Vol. Kohlenfäuregas befteht. Die mit Potafchenkali geglühte Kohle enthält weit weniger Stickftoff.

Anm. Will Jemand fich von der reducirenden Wirkung der Kohle, welche diefe auf Metallfalze ausübt, überzeugen, fo tauche man ein Stück glühender (brennender) Kohle in eine mit vielem Waffer verdünnte Auflöfung von falpeterfaurem Kupferoxyd. Nach wenigen Augenblicken erfcheint die Kohle theils verkupfert, theils mit den bunteften Farben angelaufen.

Prüfung. Die thierifche Kohle mufs fich beim Erhitzen in einer Glasröhre und gegen Waffer und verdünnte Säuren wie die Pflanzenkohle verhalten (f. Prüfung derfelben S. 20). Sie unterfcheidet fich von diefer darin, dafs fie beim Glühen mit Kupferoxyd in einer pyropneumatifchen Glasröhre nicht blofs Kohlenfäure, fondern auch Stickgas ausgiebt.

Anwendung. Man wendet die thierifche Kohle jetzt fehr häufig an und zwar 1) zum Entfärben der Salzlaugen und der zuckerhaltigen Säfte des Zuckerrohres, der Runkelrüben, des Honigs u. f. w., 2) zum Reinigen des Holzeffigs, des Branntweins, des Waffers und anderer Flüffigkeiten, und 3) zur Darftellung des Cyaneifen-Kaliums. In früheren Zeiten wurde fie häufig als Arzneimittel gebraucht: man liefs Maulwürfe, Schwalben, Schuhfohlen und andere Thiere und thierifche Theile verkohlen und verordnete die daraus erhaltene Kohle zum innerlichen Gebrauche. *Döbereiner* hat nachgewiefen, dafs mehrere diefer Arten thierifcher Kohle Cyancalcium und Schwefelcalcium enthalten.

Eine andere Art von Kohle, welche noch jetzt als Arzneimittel gebraucht wird, ift die des Badefchwammes (*Carbo fpongiae*) bekannt auch unter dem Namen *gebrannte Schwämme* (*Spongiae uftae*). Um diefe Kohle zu erhalten, wird der von Steinen gereinigte *Badefchwamm* (Pferdefchwamm) in kleine Stücke zerfchnitten und dann in einem leicht bedeckten Tiegel fo lange gebrannt (geglüht), bis aus diefem kein Rauch mehr auffteigt. Die dadurch gewonnene Kohle wird nach dem Erkalten des Tiegels zu einem möglichft feinen Pulver zerrieben und diefes in gut ver-

schlossenen Gefäsen aufbewahrt. Diese Kohle enthält Jodnatrium und Jodcalcium und wirkt darum so specifisch als Heilmittel gegen den Kropf.

Eine andere jodhaltige Kohle bereitete man ehemals aus dem *See*- oder *Blasentang* (*fucus vesiculosus*) und nannte dieselbe *Pflanzenmohr* (*Aethiops vegetabilis*). — Das Jod und seine Präparate haben diese Kohlen entbehrlich gemacht.

b) Cyan. *Cyanogenium.*

Synonyme. Kyan, Kyanogen oder Cyanogen, Blaustoff, Radical der Blausäure, Kohlenstickstoff.

Geschichte. Das Cyan wurde 1815 von *Gay-Lussac* bei der Untersuchung einer Verbindung entdeckt, die man damals *blausaures Quecksilber* nannte und die wir in der Folge unter dem Namen *Cyanquecksilber* kennen lernen werden. Diese Entdeckung macht in der Geschichte der Chemie Epoche, nicht nur, weil sie einen Beitrag zur Bestätigung der Theorie der Wasserstoffsäure lieferte, sondern weil sie uns mit einer zweiten *zusammengesetzten* Materie bekannt machte, die sich in allen Fällen, wo ihre elementare Constitution nicht gestört oder verändert wird, wie ein *einfacher*, theils den Salzzeugern, theils dem Schwefel analoger Stoff verhält. Die erste Materie dieser Art, die schon früher bekannt war und welche gleichsam den von der Natur geforderten Gegensatz von Cyan bildet, ist das von *Seebeck* entdeckte Ammonium, welches sich bekanntlich ebenfalls wie ein einfacher Stoff und zwar wie ein Alkalimetall verhält. Es ist gewiss recht merkwürdig, dass die entgegengesetzten Verhältnisse dieser 2 Verbindungen bedingt sind einzig durch den Kohlenstoff und den Wasserstoff, oder, mit andern Worten, dass der Stickstoff in Verbindung mit Kohlenstoff einen Salzzeuger, und in Verbindung mit Wasserstoff den chemischen Gegensatz eines Salzzeugers, nämlich ein Alkalimetall darstellt. — *Gay-Lussac's* Untersuchungen über das Cyan finden sich mitgetheilt in den *Annal. de Chimie* Bd 95. p. 136; in *Schweigger's* Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. 16. S. 1 ff. und in *Trommsdorff's* N. Journ. d. Pharmac. Bd 1. St. 1. S. 330. Weit früher als *Gay-Lussac* sprach *Curaudau* (s. *Annal. d. Chim.* Bd. 46. S. 148. von dem Daseyn eines Blausäure-Radicals, und von der Zusammensetzung desselben aus Stickstoff und Kohlenstoff. *Curaudau* nannte diese Verbindung *Prussire* und wusste, dass dieselbe mit Wasserstoff verbunden die Blausäure (*Acide prussique*) bilde; es gelang ihm aber nicht, sie isolirt darzustellen, und er musste daher das Verdienst ihrer Entdeckung seinem Landsmanne *Gay-Lussac* überlassen.

Bildung. Das Cyan entsteht, wenn Kali und Stickstoffkohle, oder Kali, reine Kohle und Stickgas oder eine stickstoffhaltige Materie, z. B. atmosphärische Luft oder Ammoniakgas in hoher Temperatur auf einander wirken; dann wird dasselbe nach *Döbereiner's* Erfahrung auch gebildet, wenn man das mit einem Metalloxalat verbundene oxalsaure Ammoniumoxyd einer starken Hitze aussetzt. Im letz-

ten Falle verbindet ſich der Sauerſtoff der Oxalſäure mit dem Waſſerſtoff des Ammoniaks des Ammoniumoxyds zu Waſſer und der Kohlenſtoff der erſteren mit dem Stickſtoff des letzteren zu Cyan, wie aus der Formel $H^4NO + CO^3 = 4HO + CN$ hervorgeht.

Darſtellung. Man erhält das Cyan am leichteſten und reinſten durch Zerſetzung des neutralen und vollkommen waſſerleeren Cyanquecksilbers oder Cyanſilbers auf pyrochemiſchem Wege. Man giebt die eine oder die andere dieſer Verbindungen in eine kleine Glaskugel oder in eine an dem einen Ende zugeſchmolzene Glasröhre (von etwa 6 Zoll Länge und $\frac{1}{3}$ Zoll Weite), verbindet dieſe mittelſt eines durchbohrten Korks mit einer Gasleitungsröhre und erhitzt nun die in der erſten Röhre enthaltene Cyanverbindung mit dem Feuer einer Spirituslampe anfangs gelinde, nach und nach aber immer ſtärker, bis aus der Gasleitungsröhre ein Gas ausſtrömt, welches ſich bei Annäherung eines mit Flamme brennenden Körpers entzündet. Man leitet jetzt das äuſsere Ende dieſer Röhre ſchnell unter eine mit Queckſilber gefüllte Glasflaſche und ſetzt die Erhitzung fort, wo dann die Cyanverbindung, die ſich bald ſchwärzt und wie ein thieriſcher Stoff ſchmilzt, fortfährt, Cyangas auszugeben ſo lange, bis ſie ganz zerſetzt iſt. Der Rückſtand beſteht aus, mit etwas höchſt fein zertheilter Kohle vermengtem, Queckſilber oder Silber, und die in die Glasflaſche übergegangene elaſtiſche Flüſſigkeit iſt reines Cyangas.

Eigenſchaften. Das Cyangas iſt farblos und 26mal ſchwerer, als das Waſſerſtoffgas. Durch ſtarken Druck kann es zu einer tropfbaren Flüſſigkeit von 0,9 ſpec Gewicht verdichtet und durch ſtarke Kälte ſogar zum Erſtarren gebracht werden. Es riecht eigenthümlich durchdringend, der Blauſäure ähnlich, und ſchmeckt in ſeinem in Waſſer gelöſten Zuſtande eigenthümlich ſtechend. Es iſt brennbar und verbrennt, an der Luft entzündet, mit einer purpurrothen grüngeſäumten Flamme. Es verpufft, wenn man es mit Sauerſtoffgas vermengt und durch das Gemenge einen elektriſchen Funken ſchlageu läſst, mit ſolcher Heftigkeit, daſs es ſehr ſtarke Verpuffungsröhren zerſchmettert. 1 Vol. Cyangas liefert beim Verbrennen 1 Vol. Stickgas und 2 Vol. Kohlenſäuregas, woraus hervorgeht, daſs es aus gleichen Atomen Stickſtoff und Koh-

lenſtoff, oder (wenn man annimmt, daſs 2 Maſs Kohlenſäuregas aus 2 Maſs Sauerſtoffgas und 1 Maſs Kohlendampf beſtehen) aus 1 Volum Stickgas und 1 Volum Kohlendampf, zu einem einzigen Volum condenſirt, zuſammengeſetzt iſt und daſs mithin ſeine Conſtitution durch die Formel CN oder Cy und ſein Atomgewicht durch die Zahl 26 ausgedrückt werden kann.

Waſſer löſet bei + 20° Celſ. ſein $4\frac{1}{2}$faches und Alkohol ſein 23faches Volum Cyangas auf. Die wäſſerige Auflöſung röthet Lackmus und zerſetzt ſich allmählich durch die Reaction der Elemente des Waſſers, wobei Kohlenſäure, Blauſäure, cyanige Säure, Ammoniak und eine braune Materie (Stickſtoffkohle) gebildet werden. Wäſſeriges Ammoniak abſorbirt das Cyangas in groſser Menge, verwandelt es in Stickſtoffkohle, Cyanwaſſerſtoffſäure, Oxalſäure und Cyanige Säure und verbindet ſich mit dieſen 3 Säuren zu Cyanammonium, oxalſaurem Ammoniumoxyd und Harnſtoff (welcher cyanigſaures Ammoniumoxyd) iſt. Mit vielen nicht metalliſchen Stoffen und den Metallen bildet das Cyan theils ſaure, theils ſalzartige Zuſammenſetzungen.

Anwendung. Bis jetzt wird das Cyan weder als Arzneimittel, noch zu anderen Zwecken angewendet, aber es iſt die Grundlage von 2 Sauerſtoffſäuren und einer Waſſerſtoffſäure und bildet ſowohl mit nichtmetalliſchen Stoffen, als auch mit Metallen Verbindungen, von denen einige officinell ſind, muſste daher als ein pharmaceutiſch-chemiſcher Gegenſtand hier abgehandelt werden. Eine chemiſche Verbindung von 1 Atom Cyan und 4 Atomen Waſſer iſt das oxalſaure Ammoniumoxyd.

c) Cyanige Säure. *Acidum cyanoſum.*

Geſchichte, Bildung und Darſtellung. Das Daſeyn einer Verbindung von Cyan und Sauerſtoff wurde zuerſt von *Gay-Luſſac* angedeutet und hierauf von *Vauquelin* und *Wöhler* beſtimmt nachgewieſen. (ſ. *Annal. de Chim. et de Phys. T. IX. p.* 144 und *Poggendorff's* Annal. d. Phyſ. Bd. 1. S. 117 und Bd 5. S. 385.) Dieſe jetzt unter dem Namen: *cyanige Säure*, bekannte Verbindung wird gebildet, 1) wenn man Cyangas in die Auflöſung eines fixen Alkalis ſtreichen oder über erhitztes kohlenſäuerliches Kali ſtrömen läſst; 2) wenn Cyanqueckſilber mit kohlenſäuerlichem Kali, oder waſſerfreies Cyaneiſen-Kalium mit ſeinem gleichen Gewicht Manganhyperoxyd ſchwach geglüht wird. und 3) wenn Cyaneiſenkalium (oder eine andere Cyanverbindung) mit $\frac{1}{4}$ ſeines Gewichts Salpeter verpufft wird. In allen dieſen Fällen verbindet ſich die gebildete Cyanſäure mit dem Kali und bildet damit ein Salz, welches ſich

in kochendem Weingeiſt von 84 bis 86 p. c. Alkoholgehalt auflöſt und beim Erkalten der Auflöſung in glimmerartigen Blättchen herauskryſtalliſirt. Frei und gasförmig, aber vermengt mit Kohlenſäuregas, erhält man die cyanige Säure nach *Döbereiner*, wenn man Harnſäure (oder ſtatt dieſer, waſſerfreies Cyaneiſen-Kalium), Braunſtein und concentrirte Schwefelſäure in hoher Temperatur auf einander wirken läſst. Ganz rein und unzerſetzt ſoll die cyanige Säure nach *Liebig* durch gelindes Erwärmen des *vollkommen trocknen* cyanigſauren Silberoxyds in einer Glasröhre erhalten werden können. Sie aus ihrer Verbindung mit Kali durch Schwefelſäure oder andere ſtarke Säuren abzuſchneiden, iſt bis jetzt noch nicht gelungen, weil ſie ſich durch ihre Reaction auf das Waſſer ſehr ſchnell in Kohlenſäure und Ammoniak verwandelt.

Eigenſchaften. Die cyanige Säure erſcheint als ein farbloſes Gas von einem ſtechendſauern, der Eſſigſäure ähnlichen Geruch. Sie löſet ſich leicht in Waſſer, wird aber durch dieſes ſchnell in kohlenſaures Ammoniumoxyd verwandelt, (weil $CNO + 4HO = H^4NO + CO^4$). Mit den baſiſchen Oxyden bildet ſie Salze, welche beim Löſen in Waſſer leicht in Ammoniak und kohlenſaure Oxyde zerfallen. Das cyanigſaure Silberoxyd löſet ſich nicht in kaltem Waſſer, wohl aber in verdünnter Salpeterſäure auf und unterſcheidet ſich hierin von dem Cyanſilber, welches in letzterer unauflöslich iſt. Ihre chemiſche Formel iſt CNO oder CyO und ihr Atomengewicht 34.

Harnſtoff. Die merkwürdigſte Eigenſchaft der cyanigen Säure iſt, daſs ſie mit 1 Atom Ammoniak und 1 Atom Waſſer verbunden Harnſtoff bildet. Schon *Döbereiner* (ſ. deſſen Grundriſs der Chemie, 2te Aufl. Jena 1819. S. 415) bewies durch einen ſtöchiometriſchen Calcul, daſs man den Harnſtoff, nach den Reſultaten der von *Prout* ausgeführten Analyſe deſſelben, als eine Verbindung von $H^3N + CNO + HO$ betrachten könne, und im J. 1828 zeigte *Wöhler* (ſ. *Poggendorff's* Annal. Bd. 12. S. 255.) durch eine Reihe von Verſuchen, daſs bei Behandlung des cyanigſauren Silberoxyds mit Salmiakauflöſung oder des cyanigſauren Bleioxyds mit Ammoniak nicht cyanigſaures Ammoniumoxyd, ſondern *Harnſtoff* gebildet werde. Da dieſe Materie jetzt hie und da als Arzneimittel angewendet wird, ihre Darſtellung aus dem Harne aber für Viele eine ekelhafte Arbeit iſt, ſo kann ſie nun von den Pharmaceuten künſtlich bereitet werden, am beſten vielleicht auf die Art, daſs man 1 Atom (146 Gew. Th.) cyanigſaures Bleioxyd mit einer Auflöſung von 1 Atom kohlenſäuerlichem Ammoniak 24 Stunden lang digerirt, dann die Flüſſigkeit abfiltrirt und bis zum Kryſtalliſiren des in ihr enthaltenen Harnſtoffs abdampft. Sollte die Flüſſigkeit Bleioxyd aufgelöſt enthalten, ſo muſs dieſes vor dem Abdampfen derſelben durch Hydrothionſäure ausgefällt werden. Man kann die cyanige Säure als die Grundlage des kohlenſauern Ammoniumoxyds betrachten, erſtens weil ſie von dem Waſſer ſo leicht in dieſes verwandelt wird, und dann weil $H^4NO + CO^4 = CyO + 4HO$ ſind.

Knallſäure. Eine Säure, welche, wie die cyanige Säure, aus gleichen Atomen Stickſtoff, Kohlenſtoff und Sauerſtoff zuſammengeſetzt iſt, aber ganz andere Eigenſchaften hat, als dieſe, iſt die zuerſt von *Liebig* (ſ. *Gilbert's* Annal. Bd. 75. S. 393.) als eigenthümlich erkannte und nachher von *Liebig* und *Gay-Luſſac* (ſ. *Poggendorff's* Annal. Bd. 1. S. 87) gemeinſchaftlich analyſirte *Knallſäure*, welche entſteht, wenn man eine Auflöſung von 1 Th. ſalpeterſaurem Silber- oder Queckſilberoxyd in etwa 6 bis 8 Th. concentrirter Salpeterſäure (die gelb und rauchend ſeyn kann) mit 8 bis 12 Th. Weingeiſt von 0,82 bis 0,85 ſpec. Gew. vermiſcht und das Gemiſch gelinde ſo lange erwärmt, bis die Flüſſigkeit lebhaft aufwallt (und auch nach der Entfernung vom Feuer fortfährt, zu ſieden und Salpeteräther zu entwickeln), ſich dann ſtark trübt und endlich eine weiſse pulverige Materie fallen läſst. Dieſe pulverige Materie iſt ein *Fulminat*, d. h. ein heftig verpuffendes Metallſalz, nämlich *Howard's Knallſilber* oder *Knallqueckſilber*, beſtehend aus 1 Atom jener Säure (CNO) und 1 Atom Silber- oder Queckſilberoxyd. Noch iſt es nicht gelungen, die Knallſäure von dieſen Oxyden zu trennen und iſolirt darzuſtellen; auch hat man noch nicht ausmitteln können, auf welche Art oder in welcher Ordnung ihre Elemente mit einander verbunden ſind. Dieſe Ordnung muſs verſchieden ſeyn von der, in welcher die Beſtandtheile der cyanigen Säure vereinigt ſind; denn letztere bildet mit jenen Oxyden keine Fulminate. (Vielleicht iſt die Knallſäure eine Verbindung von Stickſtoffoxydul mit Kohlenſtoff ($NO + C$), welche durch die Reaction von 2 Atomen ſalpetriger Säure auf 1 Atom ölbildendes Gas (die brennbare Grundlage des Weingeiſtes) gebildet werden kann, denn $2 NO^3 + C^2H^4 = 4 HO + 2 CNO$). Die Knallſäure kann ſich mit den Oxyden des Silbers, Queckſilbers und anderer Metalle in zwei verſchiedenen Verhältniſſen verbinden und damit ſaure und neutrale Fulminate bilden. Die ſauren Fulminate betrachtet *Liebig*, der Entdecker derſelben, als eigenthümliche Säuren und nennt ſie *Metallknallſäuren*: ſie enthalten nur halb ſo viel Oxyd, als die neutralen Fulminate, und es beſteht daher z. B. die Silberknallſäure aus 1 Atom Silberoxyd und 2 Atomen Knallſäure ($= AgO + 2 CNO$ oder $AgC^2N^2O^3$) und das (neutrale) Knallſilber aus 1 Atom Silberknallſäure und 1 Atom Silberoxyd ($= AgO + AgC^2N^2O^3$). Man erhält die Silberknallſäure, wenn Knallſilber mit einer Auflöſung von Kali, Natron, Kalk, Baria, Strontia oder Ammoniak erhitzt und die von dem dabei entſtehenden Niederſchlag (Silberoxyd) getrennte Flüſſigkeit mit einer Sauerſtoffſäure, z. B. Salpeterſäure, Schwefelſäure, oder Eſſigſäure bis zur ſchwachen Ueberſättigung vermiſcht wird: beim Erkalten der Flüſſigkeit ſcheidet ſich dann die Silberknallſäure in weiſsen, ſilber- oder perlenmutterartig glänzenden Kryſtallen ab. Dieſe Säure verpufft beim Reiben oder Erhitzen wie das neutrale Silberfulminat und verbindet ſich mit allen baſiſchen Oxyden zu ſilberknallſauren Salzen (*Doppelfulminate* genannt). Zink, Kupfer, Eiſen, Queckſilber und andere Erzmetalle zerſetzen, unter Mitwirkung des Waſſers und der Wärme, das (neutrale) Knallſilber, ſcheiden das Silber metalliſch ab und bilden mit dem Sauer-

ſtoff und dem NCO ebenfalls detonirende Verbindungen, nämlich zink-, kupfer-, eiſen- und queckſilberknallſaures Zink-, Kupfer-, Eiſen- und Queckſilberoxyd.

Cyanſäure (*Acidum cyanicum*). Eine Verbindung von 1 Atom Cyan mit 2 Atomen Sauerſtoff ſtellt die im J. 1827 von *Serullas* entdeckte *Cyanſäure* dar. Sie wird gebildet und rein erhalten, wenn Doppelt-Chlorcyan (Cyanbichlorür $= CyCl^2$) eine Zeit lang mit vielem Waſſer (in einem Kolben mit langem Halſe) gekocht, die Flüſſigkeit bis zur Trockne abgedampft, der trockne Rückſtand einige Male mit kaltem Waſſer gewaſchen, dann in kochendem Waſſer aufgelöſt und die Auflöſung zur Kryſtalliſation befördert wird. (Was hier vorgeht, ergiebt ſich aus der Formel: $CyCl^2 + 2HO = CyO^2 + 2ClH$). Die Cyanſäure kryſtalliſirt in kleinen farbloſen durchſichtigen Rhomben von 1,7 bis 1,8 ſpec. Gewichte; iſt flüchtig und ſublimirt in kleinen Nadeln, löſet ſich nur ſchwer im Waſſer, iſt daher geſchmacklos, röthet aber doch Lackmus und wird ſowohl von der Schwefelſäure, als auch von der Salpeterſäure unverändert aufgelöſt. Ihre Zuſammenſetzung wird durch die Formel CyO^2 oder $\ddot{C}y$ und ihre Sättigungscapacität (oder ihr Atomengewicht) durch die Zahl 42 ausgedrückt.

Kohlenſtickſtoffſäure (*Acidum anthrazoticum ſ. nitroxanthicum*). Eine andere aus Kohlenſtoff, Stickſtoff und Sauerſtoff oder aus Kohlenſtoff und Salpeterſäure beſtehende Säure iſt die zuerſt von *Hausmann* (ſ. *Journal de Phyſ.* 1788) entdeckte, dann auch von *Welther* (ſ. *Annal. d. Chim. Vol.* 29. *p.* 301) erhaltene, und neuerlichſt von *Liebig* (ſ. *Kaſtner's* Archiv Bd 13. S. 353) näher unterſuchte ſaure Materie, welche gebildet wird, wenn man gepulverten Indig nach und nach in kleinen Portionen in 8 bis 10mal ſo viel mäſsig ſtarke Salpeterſäure einträgt, wobei ein heftiges Schäumen entſteht, dann die Maſſe bis zum Sieden erhitzt und derſelben noch ſo lange concentrirte Salpeterſäure in kleinen Quantitäten zuſetzt, bis kein Salpetergas mehr entwickelt wird. Aus der dadurch erhaltenen rothgelben ſauren Flüſſigkeit (und auch aus der nach der Kryſtalliſation von dieſer zurückbleibenden und mit kochendem Waſſer vermiſchten Mutterlauge) kryſtalliſirt die Kohlenſtickſtoffſäure in gelben glänzenden Nadeln. Dieſe Säure ſchmilzt in der Wärme und läſst ſich unverändert ſublimiren; ſie iſt ſchwer in kaltem, leichter in kochendem Waſſer löslich, damit eine bitter ſchmeckende, Lackmus röthende und die Alkalien neutraliſirende Flüſſigkeit bildend. Die Verbindungen derſelben mit baſiſchen Oxyden ſind leicht kryſtalliſirbar, meiſtens gelb von Farbe und explodiren beim Erhitzen mehr oder weniger ſtark: das kohlenſtickſtoffſaure Bleioxyd detonirt ſchon durch den Schlag und kann ſtatt des Knallqueckſilbers zur Bereitung der Zündhütchen angewendet werden. — Keine der hier abgehandelten Cyanſauerſtoffſäuren iſt officinell; doch kann es die eine oder die andere derſelben noch werden.

d) Cyanwasserstoffsäure. *Acidum hydrocyanicum.*

Synonyme. Hydrocyansäure, Blaustoff-Wasserstoffsäure, Blausäure, Berlinerblausäure, preussische Säure (*Acidum borussicum*), zootische Säure (*Acidum zooticum*).

Geschichte. Die Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure, wie wir sie lieber der Kürze wegen nennen wollen, eine Verbindung von gleichen Atomen Cyan und Wasserstoff, wurde zuerst, im J. 1782, von *Scheele* (s. Neue Abhandl. d. schwed. Akademie d. Wissenschaften 1784. Bd 4. S. 40 u. *Scheele's* sämmtliche Schriften herausgegeben von *Hermbstädt*) aus dem von *Diesbach* und *Dippel* entdeckten Berlinerblau auf eine höchst sinnreiche Art dargestellt, untersucht, künstlich erzeugt und als eine Verbindung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff (oder, nach der damaligen Sprache und Theorie der Chemiker, als eine Zusammensetzung aus flüchtigem Alkali, Luftsäure und Phlogiston) erkannt. *Berthollet* (s. *Annal. d. Chim. T.* 1. *p.* 30 und dessen *Essai de statique chimique T.* 2. *p.* 266.) bestätigte das Daseyn jener 3 Stoffe in der Blausäure, bewies theoretisch, dass dieselbe keinen Sauerstoff enthalten könne, verglich sie in dieser Hinsicht mit der Hydrothionsäure und erklärte ihr Entstehen. Auch *Curaudau* (s. *Annal. d. Chim. T.* 46. *p.* 148.) lieferte sehr wichtige Beiträge zur näheren Kenntniss dieser Säure und bahnte theils durch Experimente, theils durch scharfsinnige Ideen den Weg, auf welchem endlich *Gay-Lussac* (s. *Annal. d. Chim.* T. 95. *p.* 136. u. *Schweigger's* Journ. Bd. 16. S. 1 ff.) experimentirend zur klarsten Kenntniss von der chemischen Natur und der quantitativen Zusammensetzung derselben gelangte. *Proust* (s. *Gehlen's* Journ. f. Ch. u. Ph. Bd. 3. S. 384), *Ittner* (s. dessen Beiträge zur Geschichte der Blausäure 1809) und in neuster Zeit *L. Gmelin* (s. dessen Handbuch d. theor. Chemie 3te Auflage.) und *Serullas* (s. *Poggendorff's* Annal. und *Schweigger's* Jahrb. f. Ch. u. Ph.) u. A. entdeckten viele neue Verbindungen der Blausäure und ihres Radicals.

Die von *Scheele* dargestellte Blausäure war eine Auflösung derselben in Wasser. *Ittner* erhielt sie zuerst 1809 ziemlich rein und gasförmig, aber ganz rein, d. h. völlig wasserfrei, und tropfbarflüssig (ja sogar starr) wurde sie zuerst von *Gay-Lussac* dargestellt. Ueber die Bereitung der zum medicinischen Gebrauche bestimmten Blausäure hat fast jeder experimentirende pharmaceutische Chemiker geschrieben, worüber man die der Pharmacie gewidmeten Zeitschriften von *Brandes*, *Buchner*, *Geiger*, *Trommsdorff* u. s. w. nachlesen muss, wenn man das Specielle des Geschriebenen, der Geschichte wegen, kennen lernen will.

Vorkommen. Die Blausäure findet sich fertig gebildet in Pflanzen von den Gattungen *Prunus* und *Amygdalus*, verbunden mit einem ätherischen Oele, welches sie gegen die chemische Reaction des Wassers und vor jeder Veränderung schützt, der die auf chemischem Wege gewonnene Blausäure so sehr unterworfen ist. Das Daseyn dieser Säure in den

Pflanzen wurde 1802 von *Bohm* (s. *Gehlen* in *Scheerer's* Journ. d. Chem. Bd. 10. S. 125.) und *Schrader* (s. *Gehlen's* n. a. Journ. Bd. 1. S. 392.) entdeckt und dann von *Bucholz*, *Vauquelin* und andern Chemikern vollkommen bestätigt.

Bildung. Die Blausäure wird gebildet 1) in allen Fällen, wo Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff sich gegenseitig berühren und auf einander wirken, wie z. B. beim Erhitzen der thierischen Substanzen, bei Behandlung der Kohle mit Ammoniakgas in hoher Temperatur u. s. w. 2) wenn Cyan und Wasserstoff im Entwickelungsmomente mit einander in Berührung kommen, z. B. bei der Einwirkung des Wassers und der Wasserstoffsäuren auf die Cyanmetalle, 3) bei Behandlung vieler organ. Substanzen mit Salpetersäure, 4) beim starken Erhitzen des ameisensauren Ammoniumoxyds ($H^4NO + CHO^3$), das als aus Blausäure und Wasser bestehend betrachtet werden kann (denn $H^4NO + CHO^3 = CNH + 4HO$.) u. s. w.

Vorerinnerung. Ungern beschreiben wir die Darstellung der Blausäure auf chemischen Wege, einmal weil diese Arbeit, selbst bei aller Vorsicht und Besonnenheit des Operateurs, höchst gefährlich ist, und dann, weil es uns leid thut, dass die Aerzte die (auf die zweckmässigste Art mit einem ätherischen Oele verbundene) natürliche Blausäure verschmähen oder sie doch jener, ohne Noth und zureichende Gründe, nachsetzen. Dem Pharmaceuten rathen wir, bei der Bereitung der Blausäure nach irgend einer der folgenden Vorschriften stets die grösste Vorsicht und Besonnenheit walten zu lassen; das Gefäss, worin destillirende Blausäure aufgefangen wird, möglichst kalt zu erhalten; beim Auseinandernehmen des Apparats lederne Handschuhe anzuziehen, dabei Mund und Nase mit einer Schwammmaske zu bedecken, welche mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit befeuchtet ist und das Laboratorium augenblicklich zu verlassen, wenn zufällig ein Gefäss, worin Blausäure entwickelt wird, oder enthalten ist, zerspringen oder zerbrochen werden sollte: denn diese Säure ist (s. Eigenschaften derselben) das heftigste narkotische Gift, welches durch plötzliche Lähmung des Nervensystems so schnell wie der Blitz tödtet.

Darstellung der reinen Blausäure a) nach *Gay-Lussac.* Diese Methode der Blausäurebereitung fordert einen eigenen Apparat, nämlich 1) eine tubulirte Retorte zur Entwickelung, 2) eine 2 Fuss lange und ½ Zoll weite, an dem einen Ende fast rechtwinkelig gebogene, Glasröhre zur Reinigung, und 3) einen kleinen, mit Eis zu umgebenden, tubulirten und mit einer Gasleitungsröhre

verfehenen Kolben als Vorlage zur Verdichtung der Blaufäure. Man füllt die erften zwei Drittheile der Röhre, von ihrer Krümmung an, mit kleinen Stücken Chlorcalcium und das letzte Drittheil derfelben mit kleinen Stücken weifsen Marmors oder, noch beffer, weinfteinfauren Kalis an, kittet dann diefen Theil der Röhre luftdicht in den Hals der Retorte, das umgebogene Ende derfelben aber in die Mündung der Vorlage, fetzt hierauf die Retorte auf einen Ofen und die Vorlage in ein mit Eis zu füllendes, hohes Gefäfs fo, dafs die gefüllte Glasröhre eine horizontale Lage erhält, die Gasleitungsröhre aber fenkrecht und ihre äuffere Mündung nach oben fteht. Nachdem diefer Apparat vorgerichtet ift, bringt man durch die Tubulatur der Retorte erft 3 Theile kryftallifirtes Cyanqueckfilber, dann 2 Theile concentrirte Salzfäure (von 1,21 fpec. Gew.), verfchliefst die Tubulatur, umgiebt die Vorlage mit zerftofsenem Eis oder einer kaltmachenden Mifchung, und erwärmt den Inhalt der Retorte gelinde durch einige untergelegte brennende Kohlen. Sehr bald entfteht ein fchwaches Aufbraufen, womit die Entwickelung der Blaufäure beginnt, welche bei fortgefetztem gelinden Erwärmen erft in die horizontal liegende Glasröhre, wo fie gereinigt, d. h. durch den Marmor von aller Salzfäure und durch das Chlorcalcium von allem Waffer befreit wird, und dann aus diefer in die Vorlage übergeht, wo fie fich zu einer tropfbaren Flüffigkeit verdichtet. Nicht felten condenfirt fich die Blaufäure fchon in der Reinigungsröhre auf dem Marmor, von wo aus fie durch gelindes Erhitzen derfelben durch das Chlorcalcium in die Vorlage übergetrieben werden mufs. Die atmofphärifche Luft des Apparats und die aus dem Marmor durch die Salzfäure entwickelte Kohlenfäure entweichen durch das mit der Vorlage verbundene Gasleitungsrohr. Nach beendigter Operation füllt man die in der Vorlage enthaltene Blaufäure mit der oben angegebenen Vorficht in ein ganz trocknes Gläschen, verfchliefst diefes mit einem fchwach geölten Glasftöpfel luftdicht und bewahrt es, mit dem Zeichen des Todtenkopfs und der Auffchrift: *Acidum hydrocyanicum purum* verfehen, an einem dunkeln kühlen Orte auf.

Vauquelin (f. *Annal. d. Chim. et de Phyf. T. IX. p.* 142) zerfetzt das Cyanqueckfilber durch Hydrothionfäuregas und leitet den dadurch und durch Mitwirkung

gelinder Wärme gebildeten Blaufäuredampf, um ihn von Hydrothionfäure und Waffer zu befreien, über Bleiweifs und Chlorcalcium in eine künftlich erkältete Vorlage.

b) Nach *Trautwein* (f. *Buchner's* Repertorium der Pharmac. Bd. 11. S. 13). Man giebt in eine tubulirte Retorte, an deren Hals eine Vorlage luftdicht angekittet worden, 15 Theile (z. B. Unzen) gepulvertes, fabrikmäfsig bereitetes Cyaneifen - Kalium (Blutlaugenfalz oder auch blaufaures Kali genannt), legt die Retorte in eine Sandkapelle, die Vorlage aber in ein Gefäfs, in welchem diefelbe bequem mit einer kaltmachenden Mifchung umgeben werden kann, giefst dann durch den Tubus der Retorte auf den Inhalt derfelben ein erkaltetes Gemifch aus 9 Th. (Unzen) concentrirter Schwefelfäure und 9 Th. (Unzen) Waffer und verfchliefst die Tubulatur mit Stöpfel, Kitt und Blafe forgfältig. Man fchreitet hierauf zur Deftillation, umgiebt, noch ehe diefe beginnt, die Vorlage mit einem Gemenge aus Kochfalz und Schnee oder gepulvertem Eis (das, wenn es gefchmolzen, immer wieder erfetzt werden mufs) und deftillirt bei gelindem Feuer 4 bis 5 Theile (Unzen) Flüffigkeit über. Man nimmt dann die Vorlage ab, bedeckt diefelbe mit feuchter Blafe und ftellt fie an die freie Luft, damit das Deftillat, welches ftarr (gefroren) erfcheint, fchmelze. Das flüffig gewordene (aufgethaute) aus Waffer und Blaufäure beftehende Deftillat giefst man fodann in ein, mit einem luftdicht fchliefsenden Stöpfel verfehenes, ftarkes Glas und fetzt zu demfelben nach und nach kleine Mengen von Chlorcalcium, bis diefes nicht mehr davon feucht wird, oder bis es als eine concentrirte Flüffigkeit von der ätherartigen Blaufäure fich abfondert. Da fich hierbei fehr viele Wärme entwickelt, fo mufs das Glas, worin die Blaufäure durch das Chlorcalcium entwäffert wird, in eine kaltmachende Mifchung eingefenkt, und (damit der Entwäfferungsprocefs fchnell von Statten gehe und die frei gewordene Wärme fich nicht an einem Punkte des Glafes anhäufe, wodurch diefes, wegen ungleicher Ausdehnung, fpringen würde) öfters und fo gefchüttelt werden, dafs die Flüffigkeit fich nur kreisförmig drehend, aber nicht fpritzend bewege. Die fo von dem Waffer getrennte Blaufäure wird von der Auflöfung des Chlorcalciums abgegoffen und nochmals über trockenes Chlorcalcium abdeftillirt. Aber diefes Uebergiefsen der Blaufäure und

das Füllen derselben in eine Retorte ist stets mit Verlust und für den Arbeiter mit Gefahr verbunden, und es wäre daher zweckmäfsiger, nicht allein den Entwässerungsprozefs sondern auch die Rectification der Blausäure in einem und demselben Kolben mit aufgesetztem Helme oder einer abwärts gebogenen gläsernen Dampfleitungsröhre vorzunehmen. *Trautwein* erhielt auf die hier beschriebene Art aus 15 Th. Cyaneisen - Kalium 2,25 bis 2,50 Th. reinste Blausäure; nach der Berechnung hätte er aber 3,80 Th. erhalten müssen, wenn alle Blausäure, welche das Cyankalium von 15 Th. Cyaneisenkalium zu geben die Bedingung enthält, gebildet und überdestillirt worden wäre. Um die gröfste Menge Blasäure zu erhalten, schlägt *Döbereiner* vor, 21 Th. höchstfeingepulvertes Cyaneisen - Kalium mit 19 Th. concentrirter Schwefelsäure und 10 Th. Wasser zu destilliren und das Destillat nach der *Trautweinn*'schen Methode zu entwässern Bei diesem Verhältnifs der Materialien würde man nahe $5\frac{1}{3}$ Theile reiner Blausäure und als Rückstand saures schwefelsaures Kali und Cyaneisen erhalten.

Darstellung der medicinischen d. h. der wässerigen und geistigen Blausäure. Zum medicinischen Gebrauche wird nie die reine Blausäure, sondern nur die Auflösung derselben in Wasser oder Weingeist angewendet. Weingeist eignet sich zur Darstellung einer solchen Auflösung besser, als Wasser, weil er, nach *Ittner's* Erfahrung, die Säure viel länger, als dieses, vor chemischer Veränderung schützt. Doch wendet man noch in verschiedenen Ländern das Wasser zur Auflösung der Blausäure an, weil man glaubt, der Alkohol vermindere die medicinische Wirksamkeit dieser Säure. Diese Verminderung der Wirksamkeit der Blausäure ist aber nur eine Folge der durch den Alkohol verminderten Flüchtigkeit derselben, und ihre medicinische Kraft wird ganz wieder hergestellt, wenn die geistige Auflösung mit vielem Wasser in Berührung kommt, wie diefs in allen den Fällen geschieht, wo sie als Arzneimittel gebraucht wird. Eher könnte man von dem Wasser behaupten, dafs es die medicinische Kraft der Blausäure schwächen müsse, einmal, weil es (das Wasser) auf diese chemisch reagirt, und dann, weil es mehr als wahrscheinlich ist, dafs Blausäure und Wasser ein Bestreben äufseren, sich gegenseitig chemisch zu durchdringen und ameisensaures Ammoniumoxyd zu bilden (denn $CNH + 4HO = H^4NO$

+ CHO^3). Man hat das Verhalten dieſes Salzes gegen den thieriſchen Organismus noch nicht erforſcht und es wäre wohl der Mühe werth, daſs man Verſuche hierüber anſtellte und nachſähe, ob und worin es ſich in ſeiner Wirkung von der der wäſſerigen Blauſäure unterſcheide. Vom philoſophiſch-chemiſchen Geſichtspuncte aus betrachtet, kann der Unterſchied der Wirkung beider Verbindungen nur in dem Unterſchiede der Zeit beſtehen, binnen welcher ſie ihre Thätigkeit äuſsern.

Die zur Bereitung der mediciniſchen Blauſäure vorhandenen Vorſchriften weichen, in Hinſicht des Verfahrens und der Mächtigkeit der zu erhaltenden Blauſäure ſo ſehr von einander ab, daſs jede derſelben ein beſonderes Präparat, d. h. eine blauſaure Flüſſigkeit von anderer Mächtigkeit liefert.

a) Nach *Trautwein* und *Magendie* ſoll man 1 Theil waſſerleere Blauſäure mit 8 ½ Theilen deſtillirten Waſſers vermiſchen. Dieſe Auflöſung enthält in 100 Theilen 10,5 Theile reine Blauſäure. Sie würde ein mächtiges und untadelhaftes Präparat darſtellen, wenn ſie haltbar wäre. Haltbarkeit beſitzt ſie aber nur dann, wenn zu ihrer Bereitung, ſtatt des Waſſers, alkoholiſirter Weingeiſt angewendet worden.

b) Nach der *preuſs. Pharmacopöe* ſoll 1 Unze fein zerriebenes Cyaneiſen-Kalium (käufliches blauſaures Kali) mit 2 Unzen reiner Phosphorſäure (von 1,13 ſpec. Gewichte) und 3 Unzen alkoholiſirten Weingeiſtes vermiſcht und das Gemiſche aus einem etwas hohen gläſernen Kolben, deſſen Mündung mit baumwollenem Gewebe (Muſſelin) bedeckt und mit einem Helme nebſt Vorlage, die 1 Unze alkoholiſirten Weingeiſt enthält, luftdicht verbunden iſt, bei gelindem Feuer deſtillirt werden, ſo lange, als etwas Flüſſiges übergeht, und bis der Rückſtand nur noch feucht iſt, wobei, wie ſich von ſelbſt verſteht, die Vorlage durch ſehr kaltes Waſſer ſtets kühl erhalten werden muſs. Nach Beendigung der Deſtillation, und wenn der Deſtillirapparat erkaltet iſt, ſoll dem erhaltenen blauſauren Deſtillate noch ſo viel alkoholiſirter Weingeiſt zugeſetzt werden, daſs das Gewicht der ganzen Flüſſigkeit 6 Unzen beträgt. Dieſelbe wird ſodann in kleine, *eine halbe Unze* faſſende Fläſchchen aus-

gegossen, welche gut verstopft an einem *dunkeln* Orte mit der größten Vorsicht aufbewahrt werden müssen.

Diese Vorschrift ist gewiſs recht zweckmäſsig, auch verdient das dabei empfohlene Verfahren, die Destillation aus einem mit Musselin bedeckten und mit einem Helme versehenen Kolben vorzunehmen, allen Beifall, weil dadurch jede Verunreinigung des Destillats mit der im Kolben enthaltenen Mischung, die beim Erhitzen stark spritzt, entfernt gehalten wird. Nur die Angabe von der Mächtigkeit oder dem Säuregehalt des Destillats entspricht nicht der vorgeschriebenen Menge des Cyaneisen-Kaliums. — Das in 1 Unze dieses Salzes enthaltene Cyankalium giebt nämlich bei vollständiger Zersetzung 2,14 Drachmen wasserleere Blausäure. Reducirt man diese Menge derselben auf 2 Drachmen und nimmt man an, daſs die vorgeschriebene Quantität Phosphorsäure zur vollständigen Zersetzung des vorhandenen Cyankaliums hinreiche, so muſs die nach dieser Vorschrift bereitete geistige Blausäure in 100 Theilen wenigstens 4 Theile wasserleere Säure enthalten. Die Herren Herausgeber jener Pharmacopöe verlangen aber, daſs 100 Gran derselben erst mit Aetzkaliflüssigkeit, dann mit salzsaurer Eisenauflösung und endlich mit Salzsäure in hinreichender Menge vermischt, nur vier Gran blausaures Eisen geben, also (da 4 Gran dieser Verbindung nahe 2 Granen reiner Blausäure entsprechen) nur 2 Procent Blausäure enthalten. Entweder waltet hier in der Bestimmung der Mächtigkeit des Präparats ein Irrthum ob, oder es haben Versuche bewiesen, daſs bei dem vorgeschriebenen Verhältnisse der Materialien keine stärkere Flüssigkeit als die von 2 Procent Säuregehalt gewonnen werde: in diesem Falle muſs man annehmen, daſs die vorgeschriebene Menge von Phosphorsäure um die Hälfte zu klein, oder die vorgeschriebene Quantität des Cyansalzes um das Doppelte zu groſs sey, und daſs man daher noch einmal so viel Blausäure gewinnen würde, wenn man auf 1 Unze Cyaneisen-Kalium 4 Unzen Phosphorsäure (von 1,13 spec. Gew.) einwirken lieſse.

c) Nach der *baierischen Pharmacopöe* werden 4 Th. Cyaneisen-Kalium in einem gläsernen Gefäſse in 16 Th. Wasser aufgelöst und der Auflösung 3 Th.

concentrirter Schwefelsäure, die vorher mit 12 Th. Weingeist von 0,840 spec. Gewichte verdünnt worden sind, hinzugefügt. Das Gemisch wird unter öfterm Umschütteln bei einer Temperatur, die nicht über + 14° Cels. steigen darf, digerirt, die Flüssigkeit von dem abgesetzten schwefelsauren Kali und Cyaneisen abgegossen und aus einer Tubulatretorte bei + 70° bis + 75° Cels., bei aufs Beste verschlossenen Fugen, vorsichtig überdestillirt, bis das Destillat das 20fache Volumen von 1 Theil des angewandten Wassers beträgt, d. h. bis das Destillat, wenn die Theile des Wassers Unzen bedeuten, dem Raume nach gleich ist dem Raume von 20 Unzen Wassers. Diese Flüssigkeit enthält mehr, als noch einmal so viel, Blausäure, als die nach der *preuss.* Pharmacopöe bereitete. Uebrigens ist auch hier zu wenig Schwefelsäure vorgeschrieben, denn 4 Th. Cyaneisenkalium fordern zur vollständigen Zersetzung des in denselben enthaltenen Cyankaliums und zur Verwandlung des Kaliums des letzteren in saures schwefelsaures Kali 3,69 Th. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewichte. — Eine an Blausäure noch reichere Flüssigkeit erhält man

d) nach der *churhessischen Pharmacopöe*, welche vorschreibt, 16 Th. Cyaneisen-Kalium mit 8 Th. concentrirter Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt worden, in Berührung zu setzen und von dem Gemische aus einer Retorte in eine, mit einer kaltmachenden Mischung umgebene, Vorlage, welche 14 Th. Alkohol enthält, so viel abzudestilliren, bis das Ganze 16 Th. (so viel, wie das Gewicht des Cyansalzes) beträgt.

Diese Vorschrift ist gut und mangelhaft zugleich: gut, weil sie den zur Auflösung der Blausäure nöthigen Alkohol nicht mit der Schwefelsäure vermischen läſst, wodurch immer Schwefelweinsäure gebildet wird; mangelhaft aber, weil sie ebenfalls zu wenig Schwefelsäure (statt 14,75 nur 8 Th. derselben) anwenden läſst und nicht angiebt, wie der Pharmaceute genau die vorgeschriebene Menge des Destillats, während dieses noch in der Vorlage enthalten ist, zu bestimmen habe. In dieser Hinsicht verdient das von der preuss. Pharmacopöe vorgeschriebene Verfahren, dem Destillate durch Zusatz von Alkohol die geforderte

Mächtigkeit oder das verlangte abſolute Gewicht zu geben, gelobt und empfohlen zu werden. Wollte man jedoch das vorgeſchriebene Verhältniſs der Schwefelſäure zu der vorgeſchriebenen Menge des Cyanſalzes und Alkohols beibehalten, ſo könnte die Deſtillation der Blauſäure am zweckmäſsigſten auf die von *Duflos* (ſ. deutſch. Jahrb. f. Pharm. Bd. 12) empfohlene Art bewerkſtelligt werden.

e) Nach *Duflos* werden nämlich in eine kleine tubulirte Retorte, in deren Hals eine auf ſchickliche Art gekrümmte (┐förmige) Röhre eingekittet worden iſt, durch den Tubulus 4 Unzen fein zerriebenes Cyaneiſen-Kalium gebracht, darauf eine Miſchung von 2 Unzen concentrirter Schwefelſäure und 4 Unzen Waſſer gegoſſen, und das Gemenge bis zur innigen Miſchung wohl umgeſchüttelt. Nachdem der Tubulus mit einem Korke und naſſer Blaſe ſorgfältig verſchloſſen worden iſt, wird die Retorte in ein ſchickliches Kochgefäſs, welches ſo viel Waſſer enthält, daſs es über den Inhalt der Retorte hervorragt (nämlich höher ſteht als dieſer), geſetzt; das gekrümmte (nach unten gebogene) Ende der Röhre wird in ein Glas, worin 6 Unzen (oder, wenn man churheſſiſche Blauſäure erhalten will, 3 Unzen) alkoholiſirter Weingeiſt enthalten ſind, eingetaucht und ſo befeſtigt, daſs es ſich leicht aus der Flüſſigkeit herausziehen läſst, ohne jedoch zu viel Spielraum zu haben, damit während der Operation (Deſtillation) ſich keine Säure verflüchtige. Zum Ueberfluſſe kann man noch dieſen Recipienten (die den Alkohol enthaltende Vorlage) in ein Gefäſs mit kaltem Waſſer ſetzen. Nachdem dieſs ſo vorgerichtet, wird das Waſſer, worin ſich die Retorte befindet, zum Sieden gebracht und ſo lange im Sieden erhalten, bis ſich keine gasförmige Säure mehr entwickelt, welches man daran erkennt, daſs der Alkohol in dem vorgelegten Gefäſse in der Röhre nicht mehr niedergedrückt wird, ſondern in derſelben aufzuſteigen anfängt. Iſt dieſer Zeitpunct eingetreten, ſo zieht man die Röhre ſogleich aus der Flüſſigkeit und verſchlieſst das Glas genau. Während der Deſtillation, die überhaupt in Zeit von 1 Stunde vollendet iſt, hat man vorzüglich zu beachten, das verdampfte Waſſer durch öfteres Hinzugieſsen von ko-

chendem Waſſer zu erſetzen und immer im Kochen zu erhalten: auch iſt es nöthig, die Retorte ſo zu ſtellen, daſs der Hals derſelben etwas aufſteigend zu liegen kommt, damit das in ihr verdampfte Waſſer, welches ſich in der kälteren Röhre verdichtet hat, zurückflieſsen könne. Die gewonnene geiſtige Säure beträgt dem Gewichte nach 1 Unze mehr, als das Gewicht des zur Abſorption der Blauſäure angewandten Alkohols. Die *Duflos*'ſche Blauſäure giebt 19,7 pr. C. Berlinerblau und enthält alſo nahe 9,8 pr. C. reine Blauſäure; die nach *Duflos* Methode bereitete churheſſiſche Blauſäure liefert gegen 34,47 pr. C. Berlinerblau und enthält alſo nahe 17,2 pr. C. Blauſäure.

Duflos's Verfahren der Darſtellung der mediciniſchen Blauſäure iſt ſo zweckmäſsig und dabei mit ſo wenig Gefahr für den Arbeiter verbunden, daſs es verdient, allgemein empfohlen und befolgt zu werden. Befürchtet man, daſs die Wärme des (kochenden) Waſſerbades (ehemals *Marienbad* genannt) nicht ſtark genug ſeyn möchte, alle gebildete Blauſäure in Dampf zu verwandeln und überzuführen, ſo kann die Temperatur deſſelben leicht erhöht werden, dadurch, daſs man ihm vor dem Sieden mehr oder weniger Chlorcalcium zuſetzt, wodurch bewirkt wird, daſs es erſt bei einer um mehrere Grade höhern Temperatur ſiedet, als das reine Waſſer.

f) *Geiger* (ſ. deſſen Pharmacie 3te Aufl. S. 285) will, daſs die zum mediciniſchen Gebrauche beſtimmte Blauſäure nicht in Alkohol, ſondern in Waſſer aufgelöſt werde, und giebt zur Darſtellung einer ſolchen Auflöſung folgende Vorſchrift: Man löſe 4 Th. Cyaneiſen-Kalium in 16 Th. Waſſer auf, vermiſche die erkaltete Auflöſung mit einer kalten Miſchung aus 3 Th. concentrirter Schwefelſäure und eben ſo viel Waſſer, gebe das Gemiſche in eine Retorte, kitte an den Hals derſelben eine Vorlage, welche 20 Th. deſtillirtes Waſſer enthält und deſtillire bei gelindeſter Wärme, unter beſtändiger Abkühlung der Vorlage mit laufendem Waſſer oder Schnee, ſo lange, bis das Deſtillat 38 Th. wiegt. Dieſe Flüſſigkeit enthält nach der Berechnung ungefähr 2,63 bis 2,70 pr. C. reine Blauſäure; ſie ſoll ſich, nach *Geiger*'s Verſicherung, faſt Jahrelang unverändert erhalten, wenn ſie in mit Glasſtöpſeln wohl verſchloſſenen Gläſern an einem dunkeln kühlen Orte aufbewahrt wird.

Andere ähnliche Vorſchriften übergehen wir, weil ſie keine Vorzüge haben. Nur *Scheele's* und *Vauquelin's* Methoden, die wäſſerige Blauſäure darzuſtellen, wollen wir noch mittheilen.

g) Nach *Scheele* erhitzt man 2 Th. fein zerriebenes Berlinerblau mit 1 Th. rothem Queckſilberoxyd und 6 Th. Waſſer einige Minuten lang bis zum Sieden — wodurch Cyanqueckſilber gebildet wird — filtrirt dann die Flüſſigkeit ab, vermengt dieſelbe mit $1\frac{1}{2}$ Th. Eiſenfeile und $\frac{3}{4}$ Th. concentrirter Schwefelſäure, ſchüttelt das Gemenge, bis alles in der Flüſſigkeit aufgelöſt enthaltene Queckſilber metalliſch gefällt iſt und deſtillirt dann von derſelben den 4ten Theil ab. Das Deſtillat iſt wäſſerige Blauſäure, die von der etwa mit übergegangenen Schwefelſäure durch Rectification über Kreide befreit werden muſs.

h) Nach *Vauquelin* (und *Prouſt*) leitet man durch eine kalte Auflöſung von 1 Th. Cyanqueckſilber in 8 Th. Waſſer ſo lange Hydrothionſäuregas, bis dieſes unzerſetzt entweicht, filtrirt die dadurch gebildete wäſſerige Blauſäure von dem gleichzeitig entſtandenen Schwefelqueckſilber ab und befreit dieſelbe von der anhängenden Hydrothionſäure durch Schütteln mit etwas kohlenſaurem Bleioxyd.

Dieſe Blauſäure enthält aber nach *Trautwein* immer etwas Schwefelblauſäure und, nach *Gieſchow*, auch Blei aufgelöſt, zerſetzt ſich überdieſs nach kurzer Zeit, und eignet ſich daher nicht zum mediciniſchen Gebrauche. *Goebel* (ſ. *Trommsdorff's* N. Journ. Bd. 5. St. 2. S. 22.) empfiehlt, ſtatt des Waſſers, 8 Th. Weingeiſt von 0,84 ſpec. Gew. auf 1 Th. Cyanqueckſilber anzuwenden und übrigens nach *Vauquelin's* Methode zu verfahren. Man erhält auf dieſe Art gewiſs eine recht haltbare Blauſäure, aber ſie wird, wie das *Vauquelin*'ſche Präparat, mit Schwefelblauſäure (und vielleicht auch mit Schwefelſtinkharz) verunreinigt ſeyn.

Erklärung. Wenn Cyanqueckſilber und Salzſäure oder Hydrothionſäure mit einander in Berührung kommen, ſo tauſchen beide Verbindungen ihre Beſtandtheile gegenſeitig aus: das Chlor oder der Schwefel verbindet ſich mit dem Queckſilber zu Chlor- oder Schwefelqueckſilber und das dadurch frei gewordene Cyan mit dem gleichzeitig in Freiheit geſetzten Waſſerſtoff zu Cyanwaſſerſtoffſäure. ($HyCy^2 + 2HCl$ oder $2HS = HyCl^2$ oder $HgS^2 + 2CyH$.) Wird eine Auflöſung von Cyanqueckſilber mit Eiſen und Schwefelſäure in Berüh-

rung gesetzt, so tritt der durch die Reaction der 2 letztern Substanzen entwickelt werdende Wasserstoff an die Stelle des Quecksilbers, schlägt dieses nieder und verbindet sich mit dem Cyan zu Blausäure.

Kommen Cyaneisen-Kalium (= FeCy + 2KCy + 3HO) und gewässerte Schwefelsäure mit einander in Berührung, so wird das Kalium des erstern durch die grosse Affinität der Schwefelsäure zum Oxyde desselben bestimmt, sich auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers zu oxydiren und sich mit der Schwefelsäure zu verbinden, während das dadurch in Freiheit gesetzte Cyan den aus dem Wasser frei gewordene Wasserstoff aufnimmt und damit Blausäure bildet. Da aber jenes Salz 2 Atome Cyankalium enthält, so entstehen 2 Atome Blausäure und diese bilden mit 1 Atom Cyaneisen eine eigene Säure, nämlich Eisenblausäure (= FeCy + 2 CyH), die sich in dem vorhandenen Wasser auflöst. Wird diese Auflösung erwärmt, so zerfällt die Eisenblausäure in reine Blausäure, welche gas- oder dampfförmig übergeht, und in Cyaneisen, welches als eine in Wasser unauflösliche Substanz niederfällt.

Eigenschaften. Die *reine* Blausäure erscheint, bei gewöhnlicher Temperatur, als eine wasserhelle tropfbare Flüssigkeit von 0,705 spec. Gew., welche, nach *Gay-Lussac*, bei — 15° Cels. zu einer krystallinischen faserigen Masse erstarrt und bei + 26,5° Cels. siedet: sie gehört daher zu den flüchtigsten Flüssigkeiten und verdampft darum an der Luft überaus schnell, wobei sie so viel Wärme bindet oder Kälte erregt, dass ein Tropfen an freier Luft durch sein rasches Verdunsten auf der Oberfläche zuletzt erstarrt. Sie riecht eigenthümlich, bittermandelartig, aber höchst durchdringend, reizend und Husten erregend und schmeckt anfangs erfrischend, dann stechend scharf oder brennend und bitterlich. Sie wirkt nicht bloss in tropfbarer Form, sondern auch als Dunst im höchsten Grade narkotisch giftig, tödtet plötzlich, wenn sie in die Venen unmittelbar in das Blut gebracht wird, und es kann schon eine schwache Verwundung mit einem Glassplitter, woran Blausäure hängt, fast augenblicklich den Tod veranlassen. Ihr Dampf lähmt alle Theile des menschlichen Körpers, die er berührt, so sehr, dass die Oberflächen derselben mehrere Stunden lang alles Gefühls beraubt zu seyn scheinen. Ammoniak hebt fast augenblicklich die tödtende und lähmende Wirkung der Blausäure auf; doch muss dieses, wenn es als Gegengift wirken soll, sogleich, (fast in demselben Augenblicke) angewendet werden.

Der Dampf der Blausäure ist 13,5 Mal schwerer, als das Wasserstoffgas. Er ist höchst brennbar, verpufft mit Sauerstoffgas vermischt heftig, wenn das Gemisch entzündet wird, und absorbirt beim Verbrennen das $1\frac{1}{4}$fache seines Volumens Sauerstoffgas, wobei 1 Atom Kohlensäure und 1 Atom Wasser gebildet und 1 Atom Stickstoff frei wird. Die Blausäure besteht hiernach aus gleichen Atomen Cyan und Wasserstoff und diese Stoffe sind wie die Bestandtheile der Wasserstoffsäuren der Salzzeuger mit einander verbunden, d. h. so, dass das gasförmige Produkt ihrer Verbindung denselben Raum einnimmt, den ihre Bestandtheile für sich zusammen erfüllen. Ihre chemische Formel ist HCy oder CyH und ihr Atomengewicht = 27.

Die Blausäure zersetzt sich nach kurzer Zeit — oft schon nach einigen Stunden — von selbst und verwandelt sich dabei in Stickstoffkohle und Cyanammonium ($4\ CyH = H^4NCy + C^3N^2$). Mit Wasser, Alkohol und Aether ist sie in allen Verhältnissen mischbar und unterscheidet sich hierin von allen übrigen Wasserstoffsäuren. Salze, z. B. Chlorcalcium u. a., scheiden sie aus ihrer Auflösung in Wasser als eine ätherische Flüssigkeit ab. Mit den ätherischen Oelen verbindet sie sich sehr innig und erhält dadurch Beständigkeit. Diese Verbindungen sind von ätherartiger Beschaffenheit. Die natürliche Blausäure, z. B. von bittern Mandeln, ist eine solche Verbindung und man könnte dieselbe *Cyanwasserstoffäther* nennen, was sie vielleicht auch in der That ist.

Anmerk. Der Studiosus *Franz Döbereiner* hat versucht, Cyanwasserstoffäther künstlich darzustellen. Derselbe liess nämlich 106 Gran Cyaneisen-Kalium, 98 Gran concentrirte Schwefelsäure und 46 Gran absoluten Alkohol in gelinder Wärme aufeinander wirken. Das Resultat dieses Prozesses war eine sehr flüchtige farblose Flüssigkeit, die sich aber in jeder Hinsicht wie eine Auflösung von Blausäure in Alkohol verhielt. Dieser einzige, jedoch mit aller Genauigkeit ausgeführte, Versuch beweist zwar noch nicht die Unmöglichkeit einer Verbindung der Blausäure mit ölbildendem Gas, aber er dient zur Befestigung der schon früher durch Erfahrung gewonnenen Ueberzeugung, dass Blausäure und Alkohol, mit einander vermischt, sich gegenseitig weder verändern, noch chemisch durchdringen.

Die mit Wasser oder Alkohol verdünnte Blausäure riecht, schmeckt und wirkt wie die reine Blausäure,

aber verhältnifsmäffig fchwächer, als diefe; ift nicht fo leicht zerfetzbar und reagirt weder auf Curcuma, nach Lackmus. Auch chemifch verhält fie fich, wie die reine Säure. Letztere verhält fich nämlich gegen die bafifchen Oxyde der Metalle, wie die übrigen Wafferftofffäuren, d. h. fie zerfetzt diefe Oxyde und wird dabei felbft zerfetzt, fo dafs Waffer und Cyanmetalle (Cyanide) gebildet werden. Ihr Hauptcharakter befteht darin, das fie 1) für fich aus der Auflöfung des falpeterfauren Silberoxyds Cyanfilber als ein weifses Pulver niederfchlägt, welches fich in einer Auflöfung von Cyanammonium oder Cyankalium vollftändig zu einer, von keinem Chlormetall gefällt werdenden, farblofen Flüffigkeit auflöft und 2) mit Ammoniak oder Kali gefättigt die Auflöfung des Eifenvitriols präcipitirt und damit einen Niederfchlag bildet, welcher auf Zufatz von Salzfäure indigblau wird.

Prüfung. Man kann von der medicinifchen Blaufäure verlangen: 1) dafs fie wafferhell fey und weder Curcumapapier, noch Lackmuspapier röthe; 2) dafs fie den ftarken, reinen bittermandelartigen Geruch der reinen Blaufäure befitze; 3) dafs fie fich beim Erhitzen (in einem Uhrglafe) leicht und vollftändig verflüchtige; 4) dafs fie die Auflöfung von Chlorbarium nicht fälle (bewirkt fie darin einen weifsen, in Säuren unauflöslichen Niederfchlag, fo enthält fie Schwefelfäure); 5) dafs fie weder durch Hydrothionwaffer, noch durch eine Bleifolution fchwarzbraun gefärbt werde; 6) dafs fie eine Auflöfung von einem Eifenoxyduloxydfalze weder blaugrün fälle, noch braunroth färbe, (findet jene Fällung oder diefe Färbung Statt, fo enthält fie im erften Falle Cyanammonium — ein Produkt ihrer Zerfetzung — und im zweiten Falle Schwefelblaufäure), und 7) dafs fie eine verdünnte Auflöfung von falpeterfaurem Silberoxyd reichlich weifs niederfchlage: 1 Gran abfolute Blaufäure liefert mit Silberfolution genau 5 Gran trockenes Cyanfilber; es müffen alfo 100 Gran einer medicinifchen Blaufäure, worin 2,4,6 oder 10 Procent reiner Blaufäure enthalten feyn follen, mit Silberauflöfung 10,20,30 oder 50 Gran Cyanfilber geben. Bereitet man fich eine Auflöfung von 170 Gran wafferfreiem falpeterfauren Silberoxyd in 830 Gran deftillirtem Waffer, fo hat man eine Probeflüffigkeit, womit fich die Mächtigkeit der officinellen Blaufäure aufs genaufte beftimmen läfst und zwar auf die Art, dafs man zu 100 Gran der zu prüfenden Blaufäure, fo lange von diefer Silberauflöfung tröpfelt, bis kein Niederfchlag mehr entfteht, und dann die Menge der zugetröpfelten Silberauflöfung dem Gewichte nach beftimmt: 37 Gran derfelben werden von 1 Gran reiner Blaufäure gefällt.

Nachtrag. Die häufige Anwendung, welche fowohl von der künftlichen Blaufäure, als auch von den über Blaufäure haltige vegetabilifche Subftanzen abdeftillirten Wäffern

und den Blausäure haltigen ätherischen Oelen in der Medicin gemacht wird, setzt es ausser allem Zweifel, wie nothwendig es sey, ein Mittel aufzufinden, welches uns in Stand setzt, den wahren Blausäure-Gehalt dieser Flüssigkeiten mit Gewissheit zu bestimmen. Die Methoden, deren sich die Chemiker zeither zur Erreichung dieses Zweckes bedient haben, sind durchaus nicht geeignet, genaue, richtige und übereinstimmende Resultate zu liefern, Hr. *Duflos* hat hierüber eine Reihe von Versuchen angestellt, aus denen sich folgende Resultate ergaben.

a) Die Berlinerblau-Bildung ist allerdings das sicherste Mittel, die Gegenwart der Blausäure in irgend einer Flüssigkeit darzuthun, eignet sich aber durchaus nicht zur quantitativen Bestimmung des Blausäure-Gehalts.

b) Die Behandlung mit Quecksilberoxd, wie sie von *Ure* zu Glasgow vorgeschlagen worden ist, ist zur Erreichung beider Absichten noch viel weniger anwendbar.

c) Das sicherste Mittel endlich, den quantitativen Gehalt einer Flüssigkeit an Blausäure zu bestimmen, ist das Silber. Zur Ausscheidung der Blausäure aus einer künstlichen Blausäure reicht die sehr verdünnte Auflösung des salpetersauren Silbers vollkommen hin; — die Ausscheidung der Blausäure aus einer natürlichen Blausäure, d. h. aus einem Blausäure haltigen destillirten Waffer oder Oel, erfordert hingegen die Anwendung des salpetersauren Silber-Ammoniaks, das bekannte v. *Grotthufs'sche* Reagens auf Schwefelwasserstoff, mit Beobachtung einiger Vorsichts-Massregeln.

d) Die Flüssigkeiten, aus denen durch Behandlung mit Silber die Blausäure ausgeschieden worden ist, lassen durch Behandlung mit Eisenauflösung u. s. w., auf die bekannte Weise, keine Spur von Blausäure-Gehalt weiter erkennen, obgleich sie, was die Blausäure haltigen Wässer, oder Oele anbetrifft, wenig Veränderung im Geruch und Geschmack zeigen; 20 p. C. des erhaltenen wohlausgetrockneten Niederschlags, welcher Cyansilber ist, ist gleich 4,056 Blausäure.

e) Bittermandel-Wasser von gleich viel Mandeln enthielten 0,14 p. C. Blausäure; Kirschlorbeer-Wasser von derselben Concentration und von Blättern, welche im breslauer botanischen Garten im Monat März gesammelt waren, enthielten 0,077; — destillirtes Wasser von der Traubenkirschen-Rinde in demselben Monat gesammelt, 0,70 p. C. Aetherisches Bittermandelöl zeigte in 100 Theilen einen Blausäure-Gehalt = 11,23; dergleichen von der Traubenkirschen-Rinde in derselben Menge 5,50.

f) Das ätherische Oel der Blausäure haltigen Vegetabilien bildet mit der Blausäure eine sehr innige Verbindung und ist als das eigentliche *Menstruum* für dieselbe zu betrachten; die destillirten Wasser enthalten daher nur so viel Blausäure, als die Menge des in ihnen aufgelösten ätherischen Oels zulässt.

Was die officinellen künstlichen Blausäuren anbetrifft, so zeigte Hr. *Duflos*, dass unter der grossen Menge Vorschriften, welche zu deren Bereitung gegeben worden sind, sehr

wenige sich zur Darstellung einer medicinischen Blausäure, — deren Haupterfordernifs Haltbarkeit und jederzeitige gleichmäfsige Concentration seyn müssen, — sich eignen. Bei der Bereitung einer medicinischen Blausäure, welche die erwähnten Eigenschaften besitzen soll, ist die Beobachtung folgender Mafsregeln durchaus nothwendig.

1) Anwendung eines jederzeit sich gleichbleibenden Wärme-Grades, was nur mittelst der Destillation aus dem Wasserbade erreicht werden kann.

2) Entwickelung der Säure in Gasform und Leitung derselben mittelst einer einfachen und zweckmäfsigen Vorrichtung in ein vorgeschlagenes Gefäfs, worin das zur Auflösung bestimmte *Menstruum*, sey es Weingeist, oder Wasser, enthalten ist. Dieses letztere Verfahren verdient bei weitem vor der Destillation der Säure im mittelbaren flüfsigen Zustande den Vorzug, welche aufserdem in dem Falle, wo das Wasser das Auflösungsmittel abgeben soll, die Anwendung des Sandbades erfordert.

3) Die Menge der Säure, sey es Schwefel- oder Salzsäure, deren man sich bedienen will, um die Blausäure-Verbindung zu zersetzen, mufs auch hierzu vollkommen hinreichend seyn, damit nicht bei Anwendung verschiedener Säuren von abweichendem spec. Gew. ebenfalls eine Abweichung in der Stärke der erhaltenen Blausäure hervorgebracht werde. Hr. *Duflos* zeigte durch mehrere auf eigene Versuche sich gründende Beispiele, wie bei Nichtbeachtung einer oder der andern dieser Vorsichts-Mafsregeln zu den gerügten Uebelständen Anlafs gegeben wird. Aufserdem machte er noch besonders darauf aufmerksam, erstlich, wie verwerflich bei Bereitung einer geistigen Blausäure die Anwendung einer Mischung aus Alkohol und concentrirter Schwefelsäure (z. B. nach von *Ittner* und nach der *Pharmac. bavaric.*) ist, wegen der gegenseitigen Zersetzung, welche diese beiden Körper bei der Vermischung erleiden; und zweitens, wie wenig die nach *Vauquelins* Vorschrift bereitete Blausäure dem ihr allgemein geschenkten Vertrauen entspricht, indem er, in mehreren Versuchen, den reinen Blausäuren-Gehalt derselben zwischen 1,75 und 2,25 variirend fand, ungeachtet eine gleichmäfsige Sorgfalt bei ihrer Bereitung war beobachtet worden. (s. Viertes Bulletin der naturwissenschaftl. Section d. schles. Gesellschaft Jahr 1828.)

e) Chlor-, Brom- und Jodcyan.

Auch die 3 Salzzeuger verbinden sich mit dem Cyan und bilden damit ganz eigenthümliche flüchtige, starkriechende und giftige Verbindungen, welche weder sauer, noch basisch reagiren, sich in Wasser und noch leichter in Alkohol auflösen, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden und durch Reaction der in Wasser aufgelösten Alkalien in cyanige Säure und Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure verwandelt werden. Man erhält diese Verbindungen am leichtesten und ohne Gefahr auf die Art, dafs man 4 Atome eines Salzzeugers auf 1 Atom des mit Wasser befeuchteten Cyanquecksil-

bers ($HyCy^2$) bei gelinder Wärme einwirken läſst. Die Reſultate der Reaction ſind $HyCl^2$, $HyBr^2$ oder HyJ^2 und 2 CyCl, 2 CyBr oder 2 CyJ. Setzt man 1 Atom reine Blauſäure mit 3 Atomen Chlor in Berührung und läſst auf beide mehrere Tage lang das Sonnenlicht einwirken, ſo erfolgen ClH und $CyCl^2$ (Salzſäure und Doppelt-Chlorcyan, welches durch langes Kochen mit Waſſer in 2 Atom Salzſäure und 1 Atom Cyanſäure verwandelt wird). Keine dieſer Verbindungen iſt officinell.

f) Schwefelcyan und Schwefelblauſäure. (*Acidum ſulfocyanicum.*)

Synonyme. Anthrozothionſäure, *Winterl's* Blutſäure. *Porret's* Schwefelchyazikſäure.

Geſchichte und *Vorkommen.* Eine die Eiſenoxydſalze nicht blau fällende, ſondern rothfärbende Cyanwaſſerſtoffſäure wurde zuerſt (1790) von *Winterl* (ſ. deſſen Kunſt, Blutlauge zu bereiten §. 2), dann von *Bucholz* (ſ. deſſen Beitr. zur Erweit. d. Chem. 1799. Heft 1. S. 88) und hierauf von *Rink* (ſ. *Gehlen's* n. allg. Journ. Bd. 2. S. 464) beobachtet. *Porret* (ſ. *Schweigger's* Journ. Bd. 17. S. 292 ff.) erhielt 1808 bei Behandlung des Berlinerblaus mit einer Auflöſung von Schwefelkalium u. ſ. w. ebenfalls eine die Eiſenoxydſalze rothfärbende Verbindung, welche er bei einer nähern, bis ins Jahr 1814 fortgeſetzten, Unterſuchung endlich als eine Zuſammenſetzung aus Schwefel und Blauſäure erkannte. *Berzelius* analyſirte dieſelbe und fand ſie zuſammengeſetzt aus 1 Atom Blauſäure und 2 Atomen Schwefel oder vielmehr aus 1 Atom des bis jetzt noch nicht iſolirt erhaltenen Schwefelcyans ($= CyS^2$) und 1 Atom Waſſerſtoff. Dieſe Säure kommt auch natürlich vor und zwar 1) verbunden mit Kali im menſchlichen Speichel, worin ſie zuerſt von *Treviranus* und nachher auch von *Tiedemann* und *L. Gmelin* aufgefunden wurde; 2) mit Ammoniak in dem ſchwarzen Senfſamen, und endlich 3) mit Eiſenoxyd im Blut — nach *Hermbſtädt.*

Bildung. Die Schwefelblauſäure bildet ſich allezeit, wenn Schwefelcyan und Waſſerſtoff im Entwickelungsmomente mit einander in Berührung kommen, z. B. bei Behandlung des Schwefelcyan-Queckſilbers mit (waſſerleerer) Salzſäure oder Hydrothionſäure, bei Zerſetzung des Schwefelcyan-Kaliums durch gewäſſerte Schwefel- oder Phosphorſäure u. ſ. w. Das Schwefelcyan entſteht, wenn Schwefel und ein Cyanid (Cyanmetall) oder Schwefel, Stickſtoffkohle und ein fixes Alkali in hoher Temperatur aufeinander wirken. Das Schwefelcyan-Kalium iſt faſt die einzige Verbindung, welche man zur Darſtellung der Schwefelblauſäure anzuwenden pflegt. Man erhält dieſelbe am leichteſten 1) nach *Döbereiner* (ſ. *Gilbert's* Ann. Bd. 74. S. 428) durch Glühen eines Gemenges von Kali, Harnſäure und Schwefel und 2) nach *Vogel* (ſ. *Schweigger's* Journ. Bd. 23. S. 17) auf folgende Art: Ein Gemenge von 2 Theilen Cyaneiſen-Kalium und 1 Theil Schwefel erhitzt man in einem Glaskolben ½ Stunde lang ſo ſtark, daſs die Maſſe vollkommen

ſchmilzt — (wodurch das Cyanſalz in Schwefelcyan-Kalium und Schwefelcyan-Eiſen verwandelt, letzteres aber noch während des Schmelzens ſo zerſetzt wird, daſs Schwefeleiſen entſteht und Schwefelkohlenſtoff mit Stickgas vermengt entbunden wird). Die geſchmolzene Maſſe wird nach dem Erkalten in kochendem Waſſer aufgelöſt, die Auflöſung filtrirt (um das Schwefeleiſen zu trennen) einige Tage an die Luft geſtellt, wo ſie durch die Oxydation des aufgelöſten Eiſens bald roth wird, und hierauf ſo lange mit einer Auflöſung von kohlenſäuerlichem Kali vermiſcht, bis kein Niederſchlag von Eiſenoxyd mehr entſteht. Man filtrirt dann die Flüſſigkeit von dem gefällten Eiſenoxyde ab, verdampft ſie bis zur Trockene, löſt den trocknen Rückſtand in rectificirtem Weingeiſt auf (um das überflüſſig zugeſetzte kohlenſaure Kali abzuſcheiden) und verdampft die geiſtige Auflöſung anfangs über gelindem Feuer und nachher vollends an trockner oder warmer Luft, wo dann das *Schwefelcyan-Kalium* nach und nach in langen geſtreiften 4ſeitigen, an feuchter Luft zerflieſslichen Säulen kryſtalliſirt.

Darſtellung. Die Schwefelblauſäure kann, wie die einfache Blauſäure, völlig waſſerleer erhalten werden, aber ſie zerfällt in dieſem Zuſtande ſo leicht und ſchnell in Schwefel und Blauſäure, daſs man nichts mit ihr anfangen kann. Man ſtellt ſie daher nicht waſſerleer, ſondern mit Waſſer oder Weingeiſt verbunden dar und verfährt dabei nach *Vogel*, wie bei der Bereitung der mediciniſchen Blauſäure, d. h. man vermiſcht in einer, mit einer Vorlage verſehenen, Tubulatretorte 1 Atom (98 Gew. Th.) Schwefelcyankalium mit 2 Atomen (98 Gew. Th.) concentrirter Schwefelſäure, die zuvor mit ihrem gleichen Gewichte Waſſer verdünnt worden, und unterwirft das Gemiſche der Deſtillation, welche ſo lange fortgeſetzt wird, als eine *farbloſe* Flüſſigkeit übergeht. Das farbloſe Deſtillat iſt wäſſerige reine Schwefelblauſäure, welche in wohlverſchloſſenen Gläſern an einem dunkeln Orte aufbewahrt werden muſs. Die ſpäter deſtillirende Flüſſigkeit iſt gelb, enthält etwas freien Schwefel und zuweilen geſchwefeltes Schwefelcyan-Ammonium aufgelöſt und kann daher nicht gebraucht werden. — Noch reiner erhält man, nach *Vogel*, die Schwefelblauſäure, wenn man das Schwefelcyankalium, ſtatt mit Schwefelſäure, mit Phosphorſäure zerſetzt.

Eine Auflöſung der Schwefelblauſäure in Alkohol erhält man, nach *Döbereiner*, ohne Deſtillation, wenn man eine weingeiſtige Auflöſung von 1 Atom oder 98 Gew. Th. Schwefelcyan-Kalium mit einer

Auflösung von 2 Atomen (oder 151 Gew. Th.) kryst. Weinsteinsäure vermischt, das Gemische 1 Stunde lang schüttelt und hierauf filtrirt. Das Filtrat ist die verlangte Auflösung und der, auf dem Filter bleibende, Rückstand saures weinsteinsaures Kali.

Eigenschaften. Die wasserleere Schwefelcyansäure bildet nach *Wöhler*, der sie zuerst dargestellt, eine ölige, in der Kälte zu einer strahligen Masse erstarrende Flüssigkeit. Die Auflösung derselben in Wasser ist farblos und durchsichtig, riecht stechend sauer, wie Essigsäure, schmeckt und reagirt sauer und wirkt giftig; durch wiederholte Destillation wird sie partiell zersetzt. Ihre chemische Haupteigenschaft ist, dass sie mit dem Eisenoxyd (aber nicht mit dem Eisenoxydul) eine dunkel carmesinrothe Verbindung — *Schwefelcyan-Eisen* $= 2\,Fe + 3\,CyS^2$ — bildet und alle Eisenoxydsalze (so wie auch Filtrirpapier, wenn dasselbe nicht mit salzsaurem Wasser gereinigt worden) blutroth färbt. Mit den Alkalien und dem Ammoniak verbindet sie sich zu farblosen, leichtauflöslichen Salzen, welche *Sulfocyanide* genannt werden: sie verhalten sich gegen die Eisenoxydsalze, wie die freie Schwefelblausäure, und können, statt dieser, als Reagens für Eisenoxyd gebraucht werden. Die chemische Formel der Schwefelblausäure ist CyS^2H und das Atomengewicht derselben 59.

Bemerkung. Die Schwefelblausäure ist nicht officinell: sie macht aber einen Bestandtheil der nach *Vauquelin's* Methode dargestellten medicinischen Blausäure aus, und musste desswegen und weil sie im Senf und vielleicht auch in andern officinellen Pflanzenkörpern vorkommt, hier abgehandelt werden.

g) Cyanammonium. *Cyanuretum ammonii.*

Synonyme. Blausaures Ammoniak. (*Ammoniacum hydrocyanicum s. Ammonium borussicum.*)

Geschichte, Vorkommen und Bildung. Das Cyanammonium wurde von *Scheele* (s. dessen phys. chem. Schriften Bd. 2. S. 337.) entdeckt und von *Ittner* noch näher untersucht. Es ist nach *Döbereiner* (s. *Trommsdorff's* Journ. d. Pharm. Bd. 23. St. 2. S. 24.) in dem sogenannten Hirschhorngeist enthalten und wird, nach demselben, bei der Verkohlung thierischer Körper in der Periode der Ammoniakbildung erzeugt. Es wird gebildet und zugleich wasserleer erhalten, wenn reine Blausäure mit Ammoniakgas gesättigt oder ein Gemeng von 3 Theilen wasserleerem Eisencyan-Kalium und 2 Theilen Salmiak in einer Retorte schwach

erhitzt wird. Es tritt im letztern Falle gasförmig auf, verdichtet ſich aber in einer ſehr kalten Vorlage zu einer weiſsen Salzmaſſe.

Eigenſchaften. Das Cyanammonium erſcheint bei niederer Temperatur in würfelichten Kryſtallen, iſt aber ſo flüchtig, daſs es ſchon bei + 36° Celſ. ganz in Dampf verwandelt wird. Es zerſetzt ſich in kurzer Zeit von ſelbſt, wobei es ſchwarz wird und eine ſtickſtoffhaltige Kohle abſetzt. Es löſet ſich leicht in Waſſer und Weingeiſt auf und wird dadurch haltbar. Die Auflöſung riecht und ſchmeckt nach Ammoniak und Blauſäure zugleich und reagirt, wie jedes Cyanalkalimetall, alkaliſch. Es beſteht aus gleichen Atomen Ammonium und Cyan und wird durch die Formel H^4NCy und die Zahl 44 dargeſtellt.

Sollte eine Auflöſung des Cyanammoniums als Arzneimittel verlangt werden, ſo darf man nur die mediciniſche Blauſäure von bekannter Mächtigkeit mit Aetzammoniakflüſſigkeit ſättigen: 100 Gran der letztern von 0,96 ſpec. Gewichte ſättigen 14 Gran reine Blauſäure. Enthält alſo die mediciniſche Blauſäure z. B. 4 Procent reiner Säure, ſo ſind zur Sättigung von 100 Gran derſelben (da 14 : 100 = 4 : 28,5) 28,5 Gran Aetzammoniakflüſſigkeit erforderlich.

h) Cyanqueckſilber. *Cyanetum Hydrargyri.*

Synonyme. Blauſaures Queckſilber (*Hydrargyrum hydrocyanicum.*)

Geſchichte und *Bildung.* Auch dieſe Verbindung wurde zuerſt von *Scheele* (durch Behandlung des Berlinerblaus mit Queckſilberoxyd und Waſſer) dargeſtellt, dann von *Ittner* und zuletzt von *Gay-Luſſac* näher unterſucht. Sie entſteht, wenn Queckſilberoxyd und Blauſäure oder ein in Waſſer aufgelöſtes oder darin vertheiltes Cyanmetall, deſſen Grundlage den Sauerſtoff ſtärker anzieht, als derſelbe von dem Queckſilber angezogen wird, mit einander in Berührung kommen.

Darſtellung. Man bereitet das Cyanqueckſilber nur ſelten direct aus Blauſäure und Queckſilberoxyd, ſondern faſt immer aus Cyaneiſenhydrat (blauſaurem Eiſen, Berlinerblau, Pariſerblau) und rothem Queckſilberoxyd auf folgende Art. Man reibt entweder 2 Th. Berlinerblau und 1 Th. Queckſilberoxyd, oder 1 Th. Pariſerblau und 1 ½ Th. Queckſilberoxyd zu einem höchſt feinen Pulver zuſammen und kocht dieſes mit 8 oder 16 Th. deſtillirten Waſſers ſo lange, bis es eine hellbraune Farbe erhält. Man filtrirt ſodann die flüſſige Maſſe, laugt den Rückſtand wie-

derholt mit kochendem Waſſer aus und digerirt oder kocht die geſammte (filtrirte) Flüſſigkeit, welche Cyanqueckſilber und etwas Eiſen aufgelöſt enthält, noch mit etwas Queckſilberoxyd, wodurch das aufgelöſte Eiſen als Oxyd niedergeſchlagen, das Cyanqueckſilber aber in baſiſches Cyanid verwandelt wird. Man filtrirt die von dem Eiſen befreite Flüſſigkeit und ſetzt dem Filtrat ſo lange freie Blauſäure zu, bis es damit geſättigt iſt, d. h. bis es den Geruch der Blauſäure nicht mehr zerſtört. (Die zu dieſer Sättigung erforderliche Blauſäure kann man auf die Art bereiten, daſs man die Hälfte der filtrirten Auflöſung abnimmt und durch dieſelbe ſo lange Schwefelwaſſerſtoffgas ſtreichen läſst, bis alles aufgelöſte Queckſilber niedergeſchlagen iſt; darauf die Flüſſigkeit, die jetzt Blauſäure und ein wenig überſchüſſige Hydrothionſäure enthält, filtrirt und ſie nun zur Sättigung der andern Hälfte anwendet). Die mit Blauſäure geſättigte Flüſſigkeit wird hierauf bis zum Kryſtalliſationspunkte abgedampft, wo dann das Cyanqueckſilber in weiſsen 4ſeitigen Prismen anſchieſst.

Man kann die Auflöſung des baſiſchen Cyanqueckſilbers auch mit Salzſäure ſättigen, ſie dann bis zur Trockne abdampfen und das trockene Salz einige Zeit mit der 4fachen Gewichtsmenge höchſt rectificirten Weingeiſtes digeriren, um das gebildete Queckſilberchlorid aufzulöſen, worauf dann das (in Weingeiſt unauflösliche) Cyanqueckſilber in kochendem Waſſer aufgelöſt und zur Kryſtalliſation befördert werden kann.

Erklärung. In dem beſchriebenen Verfahren der Bildung des Cyanqueckſilbers, wird durch die ſtarke Affinität des Eiſens zum Sauerſtoff bewirkt, daſs das Eiſen des Berliner- oder Pariſerblaues ſich mit dem Sauerſtoff des Queckſilberoxyds zu Eiſenoxyd verbindet und ſein Cyan an das reducirte Queckſilber abgiebt. Das dadurch gebildete Cyanqueckſilber löſt ſich in dem vorhandenen Waſſer auf und nimmt dabei ſo viel unverändertes Eiſencyanür mit in die Auflöſung über, daſs Eiſencyan-Queckſilber (eiſenblauſaures Queckſilber) entſteht. Durch Behandung dieſer Verbindung mit Queckſilberoxyd wird das noch mit Cyan verbundene Eiſen oxydirt und als Eiſenoxyd gefällt, während gleichzeitig ein Aequivalent Queckſilber an ſeine Stelle tritt und mit dem frei gewordenen Cyan Cyanqueckſilber bildet. Das im Ueberſchuſſe angewandte Queckſilberoxyd verbindet ſich mit dem Cyanqueckſilber zu einem baſiſchen Salze, welches durch Vermiſchung mit Blauſäure neutraliſirt und ganz in Cyanqueckſilber verwandelt wird, dadurch daſs der Waſſerſtoff der Blauſäure ſich mit dem Sauerſtoff des aufgelöſten Queckſilberoxyds zu Waſſer verbindet, während das Cyan der erſtern ſich mit dem Metalle des letztern zu Cyanqueck-

filber vereinigt. Der ganze Prozefs befteht alfo 1) in Bildung von Eifencyan-Queckfilber ($3 FeCy + 2 FeCy^3$) + $3 HyO^2$ = ($3 HyCy^2 + 3 FeCy$) + $2 FeO^3$) 2) in Zerfetzung und Umwandlung diefer Verbindung in bafifches Cyanqueckfilber und 3) in Neutralifation der bafifchen Verbindung.

Eigenfchaften. Das völlig neutrale Cyanqueckfilber bildet beim Kryftallifiren weifse 4feitige Prismen oder Säulen mit 4 auf die Seitenkanten gefetzten Flächen zugefpitzt, oder, nach *Gay-Luffac*, mit einer derfelben fchräg abgeftumpft. Es ift luftbeftändig, völlig geruchlos, fchmeckt äufserft unangenehm metallifch und wirkt, innerlich genommen, giftig. Es löft fich bei mittlerer Temperatur in 8 Th. Waffer auf: in Weingeift ift es unlöslich. Es wird weder von den bafifchen Oxyden, noch von den Sauerftoffsäuren, wohl aber von den Wafferftoffsäuren der 3 Salzzeuger und des Schwefels, fo wie auch von dem metallifchen Eifen zerlegt. Beim Erhitzen zerfällt es in Cyangas und kohlehaltiges metallifches Queckfilber. Seine chemifche Formel ift $Hy Cy^2$ und fein Atomengewicht = 253.

Prüfung und Anwendung. Ift das Cyanqueckfilber nicht ganz weifs, fondern gelblich, und giebt feine mit etwas Kali verfetzte Löfung auf Zufatz von Salz- oder Schwefelfäure einen blauen Niederfchlag, fo enthält es Eifen. Erfcheint es *nadelförmig* kryftallifirt und fordert es zu feiner Auflöfung weniger als 8 Th. Waffer, fo ift es bafifch, d. h. mit Queckfilberoxyd verbunden. — Es wird felten als Arzneimittel gebraucht, dient aber zur Bereitung des Cyans und der Blaufäure.

i) Eifencyan und Eifenblaufäure. (*Acidum ferrocyanicum.*)

Synonyme. Porret's Eifen-Chyazikfäure. *Gmelin's* dreifach-blaufaures Eifenoxydul, *Berzelius's* Wafferftoffeifencyanür. *Acidum fidero-cyanicum, f. ferro-hydrocyanicum.*

Bekanntes und Gefchichtliches. Das Cyan verbindet fich mit den meiften Metallen und bildet mit denen der Alkalien und alkalifchen Erden, fo wie mit dem Ammonium bafifche, mit vielen Erzmetallen aber neutrale und faure Verbindungen — *Cyanmetalle.* Die bafifchen Cyanmetalle löfen die meiften neutralen Cyanide auf und werden dadurch vollftändig neutralifirt, fo dafs fich alfo diefe gegen jene, wie die Sauerftoffsäuren gegen die Sauerftoffbafen verhalten. Läfst man bei niedriger Temperatur auf ein folches neutrales Doppelcyanid eine wafferhaltige Sauerftoffsäure oder eine Wafferftoffsäure wirken, fo zieht das in demfelben

enthaltene verbrennlichste Metall den Sauerstoff des Wassers der Sauerstoffsäure, oder das Radical der Wasserstoffsäure an und entläfst das Cyan an den gleichzeitig frei gewordenen Wasserstoff, wodurch dasselbe, wie wir schon oben bei Bereitung der Blausäure gesehen haben, in Blausäure verwandelt wird. Diese tritt aber bei niederer Temperatur nicht frei auf, sondern bleibt mit dem Cyanür des minder verbrennlichen Metalles verbunden und bildet damit eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche, stark sauer reagirende, die Alkalien vollkommen neutralisirende eigenthümliche Säure. Solche Verbindungen werden von einigen Chemikern als saure Doppelcyanide, von andern als eigene Säuren betrachtet und von den letztern *Metallblausäuren* genannt.

Es giebt viele dieser Säuren, doch ist erst eine derselben, nämlich die *Eisenblausäure*, isolirt dargestellt und untersucht worden. Die erste Kenntnifs von der Darstellung und den Eigenschaften dieser Säure verdanken wir *Porret* (s. *Schweigger's* Journ. f. Chem. u. Phys. Bd 15. S. 109. u. Bd. 25. S. 224.); später wurde dieselbe auch von *Robiquet* (s. *Schweigger's* Journ. Bd. 28. S. 110.) und *Berzelius* (s. Annal. de Chim. et de Phys. T. 15. p. 158. u. 241.) dargestellt und untersucht.

Vorkommen. Die Eisenblausäure findet sich nirgends fertig gebildet, sondern ist das Resultat der Zersetzung der sogenannten eisenblausauren Salze, worin dieselbe als $FeCy^3$, d. h. als eine Verbindung von 1 Atom Eisen und 3 Atomen Cyan enthalten ist. Man kann diese, bis jetzt noch nicht isolirt dargestellte, Verbindung *Eisencyan* (auch *Blau-* oder *Blutsalzzeuger*) und die Salze, welche sie mit den Metallen bildet, *Eisencyanide* nennen.

Darstellung. Man erhält die Eisenblausäure am leichtesten nach *Porret*, auf folgende Art: Man löst 1 Atom (212 Gewichtstheile) krystallisirtes Eisencyankalium (eisenblausaures Kali) in der kleinsten Menge kalten destillirten Wassers auf, und vermischt die Auflösung mit einer Auflösung von 4 Atomen (302 Gewichtstheilen) krystallis. Weinsteinsäure in Alkohol. Es entsteht saures weinsteinsaures Kali (Weinstein), welches niederfällt, und Eisenblausäure, welche in der alkoholischen Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Diese wird schnell filtrirt und bei gewöhnlicher Lufttemperatur (in dem mit Wasserstoffgas gefüllten *Bonnsdorff*'schen Verdunstungsapparate) bis zur Trockene abgedampft, wo dann die Eisenblausäure in kleinen, farblosen Krystallen zurückbleibt. — Noch empfehlenswerther ist das von *Berzelius* vorgeschlagene Verfahren, welches darin besteht, dafs man frisch gefälltes Eisencyanblei (eisenblausaures Blei) oder Eisencyankupfer in Wasser vertheilt und in die gemengte Flüssigkeit einen Strom von Hydrothion-

säuregas leitet, so lange, bis dieses unzersetzt entweicht. Die Flüssigkeit, welche die gebildete Eisenblausäure aufgelöst enthält, wird von dem Ueberschusse der Hydrothionsäure durch etwas Eisencyanblei oder Eisencyankupfer befreit, darauf von dem entstandenen Schwefelblei oder Schwefelkupfer durch Filtriren getrennt und im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedampft.

Erklärung. Im ersten Prozesse oxydiren sich die 2 Atome Kalium des Eisencyansalzes auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers zu 2 Atomen Kali und diese verbinden sich mit 4 Atomen Weinsteinsäure zu 2 Atomen Weinstein; die aus dem Wasser freigewordenen 2 Atome Wasserstoff treten mit dem gleichzeitig in Freiheit gesetzten Eisencyan zu Eisenblausäure zusammen. $FeK^2Cy^3 + 4\bar{T} + 2HO = 2(KO + 2\bar{T}) + FeH^2Cy^3$. — Im zweiten Prozesse tritt der Schwefel der Hydrothionsäure an das Blei oder Kupfer der Eisencyanverbindung und der Wasserstoff der erstern an das Eisencyan der letzteren, denn $FePb^2Cy^3 + 2HS = 2PbS + FeH^2Cy^3$.

Eigenschaften. Die Eisenblausäure erscheint entweder in kleinen milchweissen, oder auch öfters in kleinen, farblosen durchsichtigen Krystallen, welche geruchlos sind und rein sauer, hinterher etwas zusammenziehend schmecken. Sie soll nicht giftig wirken. Beim Erhitzen zerfällt sie in wasserleere Blausäure und Cyaneisen (FeCy). An der Luft erhält sie sich nicht lange, ohne durch Oxydation verändert zu werden; sie wird erst grünlich und zuletzt blau und entläfst dabei Blausäure Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol: die Auflösung zerfällt, wenn sie bis zum Sieden erhitzt wird, in Blausäure und weisses Cyaneisen, welches an der Luft blau wird. Gegen die basischen Oxyde verhält sie sich, wie die Wasserstoffsäuren der Salzzeuger, d. h. sie neutralisirt die Oxyde vollkommen und bildet mit ihnen Eisencyanide (eisenblausaure Salze, oder auch Cyaneisen-Metalle genannt) und Wasser, welches entweder ganz frei wird, oder als Krystallwasser mit dem Cyanid verbunden bleibt. Ihre Haupteigenschaft besteht darin, dafs sie die Auflösungen aller Eisenoxydsalze mit dunkelblauer Farbe fällt und die meisten Erzmetalloxyde aus ihren Auflösungen niederschlägt. Was die chemische Constitution der Eisenblausäure betrifft, so wissen wir zur Zeit nicht, ob dieselbe ein Doppelcyanid, nämlich FeCy + 2 HCy (mit oder ohne

Wasser) oder die Wasserstoffsäure eines zusammengesetzten Salzzeugers ($FeCy^3$) sey. Ihr Atomengewicht ist nach dem Atomengewichte ihrer Bestandtheile 107, nach ihrer Sättigungscapacität aber nur 53,5.

Rothe Eisenblausäure. (*Wasserstoffeisencyanid.*) In der eben beschriebenen Eisenblausäure ist einfaches Cyaneisen (Eisencyanür genannt) enthalten. Es existirt aber auch ein anderhalbfaches Cyaneisen, d. h. ein in seiner Zusammensetzung dem Eisenoxyd entsprechendes Eisencyanid, welches aus 1 Atom Eisen und $1\frac{1}{2}$ Atomen Cyan besteht. Dieses Cyanid bildet mit $1\frac{1}{2}$ Atomen Blausäure verbunden, eine besondere Art von Eisenblausäure, die man, wegen ihrer rothen Farbe, *rothe Eisenblausäure* nennt. Sie wurde von *L. Gmelin* entdeckt (s. *Schweigger's* Journ. N. R. Bd. 4. S. 348). Sie unterscheidet sich von der farblosen Eisenblausäure 1) in ihrer Zusammensetzung — denn sie ist $Fe^2Cy^3 + 3HCy$ — und 2) in ihrem Verhalten gegen die Eisensalze: sie wirkt nämlich nicht auf die Eisenoxydsalze, wohl aber und sehr ausgezeichnet auf die Eisenoxydulsalze, die sie so dunkelblau niederschlägt, wie die Eisenoxydsalze von der farblosen Eisenblausäure gefällt werden, und ist daher für die Eisenoxydulsalze das empfindlichste Reagens. Die Zahl ihres Mischunggewichtes ist 71, d. h. 71 Gew. Th. rothe Eisenblausäure nehmen von jedem basischen Oxyde eine Menge auf, in welcher 8 Gew. Th. Sauerstoff enthalten sind. Ihre chemische Formel ist $FeCy^3 + 3HCy$ oder $Fe^2H^3Cy^6$.

k) Eisencyan-Kalium. *Cyanuretum ferri et Kalii.*

Synonyme. Blausaures Eisenkali oder eisenblausaures Kali (*Kali ferruginoso-hydrocyanicum*), blausaures, phlogistisirtes oder preussisches Kali oder Laugensalz (*Kali s. Alcali phlogisticatum, borussicum aut zooticum*), Blutlaugensalz (*Sal lixivii sanguinis*), Cyaneisenkalium, Kaliumeisencyanür.

Geschichte. Ueber die erste Geschichte dieser Verbindung lese man die Artikel: *Alkali, phlogisticirtes* und *Berlinerblau* in *Maquer's* chym. Wörterbuche, Leipzig, 1788. Th. 1. S. 264. u. 444. Die chemische Constitution derselben wurde erst in neuerer Zeit und zwar am genausten durch *Berzelius* erforscht (s. dessen Abhandl. *sur la composition des prussiates ferrugin.* in den Annal. *de Chim. et de Phys.* T. 15. p. 144 u. 223.).

Bildung. Das Eisencyan-Kalium wird gebildet 1) beim Sättigen der Eisenblausäure mit Kali; 2) beim Digeriren einer Auflösung von Cyankalium mit Eisencyanür oder Eisenoxydulhydrat; 3) beim Zusammenbringen einer Kaliauflösung mit Berliner- oder Pariserblau und 4) beim Glühen des Potaschenkalis mit Stickstoffkohle und Eisen.

Darstellung. Man bereitet das Eisencyan-Kalium fabrikmäfsig auf die Art, dafs man Stickstoff-

kohle mit Potaſchenkali glüht, die geglühte Maſſe mit Waſſer auslaugt und die Lauge, wenn ſie mehr Cyankalium, als Eiſencyan-Kalium enthält, mit einer Auflöſung von Eiſenvitriol vermiſcht, ſo lange als noch die Flüſſigkeit von dem ſich bildenden Eiſencyanür auflöſt. Die Auflöſung des ſo mit Eiſen geſättigten Cyankaliums wird dann filtrirt und durch Verdampfen zur Kryſtalliſation befördert.

Im Kleinen ſtellt man das Eiſencyankalium aus dem Berliner- oder Pariſerblau, welches eine Verbindung von Eiſencyanür mit Eiſencyanid iſt, durch Behandlung deſſelben mit einer Auflöſung von ätzendem oder kohlenſäuerlichem Kali dar. Man erhitzt die Kaliauflöſung bis zum Sieden und ſetzt derſelben während des Siedens feingeriebenes Berliner- oder Pariſerblau in kleinen Portionen zu, bis das zuletzt eingetragene Blau nach einiger Zeit nicht mehr verändert wird. Das Kali (oder vielmehr die metalliſche Grundlage deſſelben) iſt dann mit Eiſencyan geſättigt. Die Auflöſung wird hierauf filtrirt, bei gelinder Wärme bis zum Kryſtalliſationspunkte abgedampft und nun der Ruhe überlaſſen, wo dann das Eiſencyankalium ſehr bald in groſsen, rechtwinkeligen Tafeln von rein citronengelber Farbe kryſtalliſirt. Erſcheinen die Kryſtalle unrein, ſo müſſen ſie durch wiederholtes Auflöſen und Umkryſtalliſiren gereinigt werden. *Berzelius* ſchlägt vor, das unreine Salz in der Wärme verwittern zu laſſen und dann in einer Retorte bis zum Schmelzen zu erhitzen, wodurch die fremden Farbeſtoffe zerſtört werden. Enthält das Salz oder die Auflöſung deſſelben einen Ueberſchuſs von Kali, ſo kann dieſes mit deſtillirtem Eſſig geſättigt und nach dem Verdampfen der Auflöſung durch Weingeiſt ausgezogen werden. Die Mutterlauge von der erſten Kryſtalliſation enthält noch viel von dem Salze aufgelöſt, welches bei fortgeſetztem langſamen Verdampfen derſelben in regelmäſsiger Form herauskryſtalliſirt, oder auch durch Weingeiſt gefällt werden kann.

Das im Handel vorkommende Eiſencyankalium iſt gewöhnlich mit ſchwefelſaurem Kali verunreinigt. Um dieſes zu entfernen, löſt man das käufliche Salz in Waſſer auf, kocht die Auflöſung einige Zeit mit fein geriebenem Eiſencyanbarium (welches durch Vermiſchen einer kochenden Auflöſung von 1 Th. Chlor-

barium mit einer ebenfalls kochenden Auflösung von 2 Th. Eisencyankalium und nachherige Krystallisation in kleinen rhomboidalen Prismen von gelber Farbe erhalten wird) und befördert die Auflösung, wenn sich nach dem Erkalten das überschüssige Bariumsalz krystallisch abgeschieden hat, durch Verdampfen zur Krystallisation.

Erklärung. Die Bildung des Eisencyankaliums auf pyrochemischem Wege ist erklärt S. 260.

Treten 3 Atome Cyankalium mit 1 Atom eines Eisenoxydulsalzes in Wechselwirkung, so wird 1 Atom Eisencyanür gebildet, welches sich in den übrigen 2 Atomen Cyankalium auflöst und dieses in Eisencyankalium verwandelt (z. B. $(FeO + SO^3) + 3KCy = (KO + SO^3) + (FeCy + 2KCy)$.

Wirkt ein Alkali auf eine Verbindung von Eisencyanür und Eisencyanid, so vertauschen das Alkali und das Eisencyanid ihre Bestandtheile, so dass Eisenoxyd und Cyankalium gebildet werden. Letzteres löset dann das Eisencyanür auf und bildet damit Eisencyankalium. $3(FeCy + 2\,\mathrm{F\!\!\!\!-}eCy^3) + 6KO = 3(FeCy + 2KCy) + 2\,\mathrm{F\!\!\!\!-}eO^3$.

Eigenschaften. Das Eisencyankalium bildet beim Krystallisiren rechtwinkelige 4seitige Tafeln von citronengelber Farbe und 1,83 spec. Gewicht. Es enthält im krystallisirten Zustande 12,82 Procent oder so viel Wasser, als erforderlich, um die Metalle zu Eisenoxydul und Kali zu oxydiren und das Cyan in Blausäure zu verwandeln. An einem lauwarmen Orte und im luftleeren Raume neben Schwefelsäure entlässt es sein Krystallwasser, ohne seine Form zu verändern. Es schmeckt bitterlich süss, etwas herb und schwach salzig. Es löset sich in 4 Theilen kalten und 2 Th. heissen Wassers auf: in Weingeist ist es unauflöslich. Verdünnte Schwefel-, Phosphor- und Salzsäure zersetzen es und entwickeln aus ihm, unter Mitwirkung der Wärme, Blausäure (s. diesen Artikel S. 268 ff.). Es schlägt die Eisenoxydulsalze weiss, die Eisenoxydsalze aber blau und fast jedes Erzmetalloxyd aus seiner Verbindung mit Säuren weiss oder farbig nieder, und ist ein vorzügliches Reagens für Eisenoxyd und Kupfersalze. Die chemische Formel für das mit Krystallwasser begabte Salz ist $FeK^2Cy^3 + 3HO$ oder, nach der ältern Theorie, $FeO + 2KO + 3HCy$.

Rothes Eisencyankalium: Dieses von *L. Gmelin* (s. *Schweigger's* Journ. N. R. Bd. 4. S. 325.) entdeckte Salz

wird gebildet, 1) wenn man die rothe Eisenblausäure mit Kali sättigt und 2) wenn man in eine Auflösung von Eisencyankalium in Wasser so lange reines Chlorgas leitet, bis die Flüssigkeit die Eisenoxydsalze nicht mehr blau fällt. Das Chlor verbindet sich mit einem Theil Kalium des Eisencyankaliums zu Chlorkalium und macht einen Theil Cyan frei, welches sich im Entwickelungsmomente mit dem Eisencyanür vereinigt und dieses in Eisencyanid verwandelt. $2\,FeK^2Cy^3 + Cl = (FeCy^3 + 3\,KCy)$ oder $(Fe^2K^3Cy^6) + KCl$.

Die Auflösung giebt beim langsamen Verdampfen ein gelbrothes Salz, welches beim Auflösen und Umkrystallisiren schöne rubinrothe, durchsichtige Krystalle von verwickelter Form bildet. Diese Krystalle enthalten kein Wasser, schmecken wie das Eisencyankalium und lösen sich in 3,8 Th. kalten Wassers zu einer gelben Flüssigkeit auf, aus welcher Alkohol den grössten Theil des Salzes als eine rothbraune Masse, die aus sehr kleinen Krystallen besteht, niederschlägt. Die Auflösung dieses Salzes reagirt nicht auf die Eisenoxydsalze, aber sie fällt die Eisenoxydulsalze blau und ist für diese das empfindlichste Reagens. Mit einer Bleiauflösung vermischt, bildet sich nach einiger Zeit rothes Eisencyanblei (in Krystallen), welches durch Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure die rothe Eisenblausäure liefert. Die Zusammensetzung des rothen Eisencyankaliums ergiebt sich aus der obigen Formel $(FeCy^3 + 3\,KCy)$.

Anwendung. Das Eisencyankalium wird nur selten als Arzneimittel gebraucht; es wirkt nicht giftig, sondern vielleicht diuretisch, denn es geht, nach den von einem italienischen Arzte angestellten Versuchen, sehr schnell unzersetzt in die Harnblase über. Es dient 1) als Reagens für Eisenoxyde und Kupfersalze (letztere werden von ihm bräunlichroth niedergeschlagen); 2) zur Darstellung der Blausäure, 3) zur Bereitung des Pariser- und Berlinerblaues und 4) zum Blaufärben der Seide und Wolle.

l) Eisencyan-Eisen. *Cyanureto-Cyanetum ferri.*

Synonyme. Blausaures Eisen (*Ferrum hydrocyanicum*), eisenblausaures Eisenoxyd, Eisencyanürcyanid, Pariserblau, Berlinerblau.

Geschichte. Diese Verbindung wurde im Jahre 1704 von einem Farbenfabrikanten in Berlin, Namens *Diesbach* erhalten, als derselbe einen mit Alaun und etwas Eisenvitriol vermischten Cochenillabsud mit einem kohlensäuerlichen Kali fällte, welches von dem Chemiker *Dippel* zur Reinigung seines thierischen Oels benutzt worden war und womit, statt eines rothen Lacks, ein blauer Niederschlag gebildet wurde. *Dippel* dachte über diese ihm von *Diesbach* mitgetheilte Erscheinung nach, errieth die Ursache derselben und entdeckte sehr bald ein einfaches Verfahren, dem Alkali die Eigenschaft zu geben, das Eisen aus seinen Auflösungen blau niederzuschlagen. Dieser blaue Niederschlag erhielt den Namen *Berlinerblau* und wurde darauf in dem *ersten* Bande der

Berliner Miscellen angekündigt. Man hielt jedoch das Verfahren, dieses Blau zu bereiten, geheim: erst im Jahre 1724 wurde dasselbe von dem Engländer *Woodward* in den *Philos. Transactions Nro* 381. *p.* 16. 1724 beschrieben und nachher noch sehr verbessert, so dass das Blau sehr bald fabrikmässig dargestellt werden konnte. Zur Bereitung des Berlinerblaues wendet man das mit thierischer Kohle geglühte Potaschenkali an: mit der Auflösung desselben fällt man eine mit mehr oder weniger Alaun vermischte Auflösung von Eisenvitriol, wäscht den dadurch gebildeten blauen Niederschlag mit Wasser aus und trocknet ihn. Dieses Präparat ist aber kein reines Eisencyaneisen, sondern ein Gemenge aus diesem und mehr oder weniger Alaunerde und enthält nicht selten auch Kieselerde, kohlensauren und schwefelsauren Kalk, phosphorsaures Eisen, Eisenoxyd und Kali. Später stellte man dieses Blau auch ohne Zusatz von Alaun dar und nannte das Produkt *Pariserblau.* Die chemische Natur des Berlinerblaues wurde erst von *Scheele* ausgemittelt, dann noch näher von *Proust*, *Ittner* u. A. und am genausten endlich von *Berzelius* (s. *Annal. d. Chim. et de Phys. T.* 15. 230) erforscht. Letzterer bewies nämlich, dass das normale Berliner- oder Pariserblau eine Verbindung von Eisencyanür (FeCy), Eisencyanid (F̶eCy^3) und Wasser sey.

Darstellung. Das zum chemischen und medicinischen Gebrauche bestimmte Eisencyaneisen erhält man am reinsten durch Fällung eines Eisenoxydsalzes mit Eisencyankalium. Man löse eine beliebige Menge *reines* schwefelsaures Eisenoxydul in einer hinreichenden Menge heissen destillirten Wassers auf, erhitze die Auflösung in einem (geräumigen) Glaskolben bis zum Sieden und setze derselben in kleinen Antheilen reine Salpetersäure hinzu, so lange als noch ein Aufbrausen entsteht (oder Salpetergas entwickelt wird). Man füge dann zu der mit Salpetersäure behandelten Auflösung in kleinen Portionen so viel verdünnte Schwefelsäure, als erforderlich ist, um das ausgeschiedene Eisenoxyd aufzulösen, filtrire die braunrothe Flüssigkeit und vermische dieselbe, nach gehöriger Verdünnung mit Wasser, mit einer Auflösung von Cyaneisenkalium so lange, als noch ein dunkelblauer Niederschlag entsteht. Man lasse diesen Niederschlag sich setzen, giesse die überstehende Flüssigkeit ab, wasche ihn zu wiederholten Malen mit heissem Wasser aus, sammle ihn auf einem Filter und trockne ihn an warmer Luft. Der getrocknete Niederschlag ist reines Eisencyanürcyanid - Hydrat oder Pariserblau, welches unter dem officinellen Namen: *Ferrum hydrocyanicum*, in Gläsern an einem dunkeln Orte aufbewahrt wird.

Vermiſcht man die Auflöſung des ſchwefelſauren Eiſenoxyduls vor der Behandlung mit Salpeterſäure mit der gehörigen Menge Schwefelſäure, ſo ſcheidet ſich bei der nachherigen Einwirkung der Salpeterſäure kein Eiſenoxyd aus. 173 Gewichtstheile kryſtalliſirtes ſchwefelſ. Eiſenoxydul in Waſſer aufgelöſt und vermiſcht mit 33 bis 35 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelſäure, geben durch Behandlung mit Salpeterſäure eine Auflöſung von ſchwefelſaurem Eiſenoxyd, welche von 212 Gewichtstheilen kryſt. Eiſencyankalium vollkommen gefällt wird und damit 168 Gew. Th. völlig trocknes Blau bildet.

Am ſchönſten fällt das Cyaneiſen aus, wenn zu ſeiner Darſtellung ſalpeterſaures Eiſenoxyd angewendet wird. 36 Gewichtsth. metalliſches Eiſen, in Oxyd verwandelt und in Salpeterſäure aufgelöſt, ſind ein Aequivalent für das aus 173 Gew. Th. ſchwefelſ. Eiſenoxydul gewonnene Eiſenoxydſalz.

Erklärung. Wenn ein Eiſenoxydulſalz mit Salpeterſäure behandelt wird, ſo oxydirt ſich das Oxydul auf Koſten des Sauerſtoffs der letztern zu Oxyd. Das Eiſenoxyd fordert aber zur Salzbildung anderhalb Mal ſo viel von jeder Säure, als das Oxydul, und es ſcheidet ſich daher während des Oxydationsprozeſſes $\frac{1}{3}$ des gebildeten Oxyds aus, wenn nicht freie Säure vorhanden iſt. Kommt das Oxydſalz mit Eiſencyankalium in Berührung, ſo nimmt das Kalium den Sauerſtoff des Oxyds und die mit demſelben verbundene Säure auf, und entläſst dafür an das Eiſen das Eiſencyan, welches mit demſelben die genannte blaue Verbindung bildet. Zur nähern Erläuterung dieſes Prozeſſes dient die Formel: $2\,(FeO^3 + 3\,SO^3) + 3\,(FeK^2Cy^3 + 3\,HO) = (3\,FeCy + 2\,FeCy^3 + 9\,HO) + 6\,(KO + SO^3)$.

Eigenſchaften. Das Eiſencyaneiſen erſcheint als eine loſe zuſammenhängende, leicht zerreibliche Maſſe von dunkelblauer Farbe und mit Kupferglanz begabt, iſt geruch- und geſchmacklos und ſpec. ſchwerer, als Waſſer. Beim ſchwachen Erhitzen an der Luft entzündet es ſich und verbrennt wie Zunder unter Entwickelung von Cyanammonium und kohlenſ. Ammoniak zu Eiſenoxyd; muſs daher mit Vorſicht getrocknet und dabei nie erhitzt werden. Waſſer, Alkohol, Aether, Oele und verdünnte Säuren löſen es nicht auf, aber kalte concentrirte Schwefelſäure entfärbt es, dadurch, daſs ſie ihm ſein Hydratwaſſer entzieht, und löſet es zu einer weiſsen kleiſterartigen Maſſe auf, die durch Verdünnung mit

Waſſer, unter Wiederherſtellung der blauen Farbe, zerſetzt wird. Salpeterſäure und Chlor zerſtören es: die Alkalien und das Queckſilberoxyd entziehen ihm Eiſencyan und oxydiren den gröſsern Theil ſeines Eiſens zu Oxyd. Seine nächſten Beſtandtheile ſind 1 Atom Eiſencyanür, 2 Atome Eiſencyanid und 3 Atome Waſſer und kann daher betrachtet werden als eine Verbindung von 1 Atom blauſaurem Eiſenoxydul und 2 Atomen blauſaurem Eiſenoxyd. Es wird durch die Formel 3 FeCy + 2 $FeCy^3$ + 9 HO vorgeſtellt.

Zuſatz. Die blaue Verbindung, welche gebildet wird, wenn ein Oxydulſalz mit rother Eiſenblauſäure oder mit rothem Eiſencyankalium gefällt wird, beſteht aus 1 Atom Eiſencyanür, 1 Atom Eiſencyanid und 2 Atomen Waſſer, iſt alſo eine beſondere Art von Blau.

Wird eine mit kochendem (luftleerem) Waſſer bereitete Auflöſung von einem Eiſenoxydulſalz mit einer ebenfalls heiſs bereiteten Auflöſung von Eiſencyankalium vermiſcht, ſo entſteht ein weiſser Niederſchlag, welcher Eiſencyanürhydrat iſt. Dieſer weiſse Niederſchlag abſorbirt an der Luft Sauerſtoffgas und wird blau, zugleich aber auch baſiſch, weil $\frac{2}{3}$ des Cyanürs ſich in Cyanid und Eiſenoxyd verwandeln; letzteres kann durch ſchwache Salzſäure aufgelöſt werden — ein Verhalten, welches die Berlinerblau-Fabrikanten benutzen, um ihr Fabrikat von beigemengtem Eiſenoxyd zu befreien und reinblau darzuſtellen.

Anwendung. Das reine Eiſencyaneiſen iſt in neuerer Zeit als Arzneimittel verſucht und empfohlen worden. Es dient dem Pharmaceuten zur Darſtellung des Cyanqueckſilbers und zur ſchnellen Bereitung aller Eiſencyanalkalimetalle. Am häufigſten wird es als Malerfarbe gebraucht.

II. Stickſtoff und Chlor, Jod u. ſ. w.

Knallſalzzeuger.

Der Stickſtoff verbindet ſich mit Chlor und Jod und bildet damit die oben S. 193 genannten fulminirenden Verbindungen, die jedoch keine Gegenſtände der pharmaceutiſchen Chemie ſind. Analoga derſelben ſind das Berthollet'ſche Knallſilber und das Knallgold. Letzteres wird jetzt wieder als Arzneimittel angewendet: es ſoll als goldſaures Ammoniumoxyd bei den Salzen abgehandelt werden. Verbindungen des Stickſtoffs mit Schwefel, Phosphor und andern Stoffen kennt man nicht.

III. Kohlenſtoff und Chlor, Brom und Jod.

1) Haloidkampher.

Der Kohlenſtoff verbindet ſich nicht direct mit den Salzzeugern: iſt er aber mit Waſſerſtoff zu ölbildendem Gas oder

mit Wafferftoff und Waffer zu Alkohol verbunden, und werden diefe feine Verbindungen mit Chlor, Brom oder Jod fo behandelt, dafs fie zerfetzt werden, fo tritt der Kohlenftoff im Momente feines Freiwerdens mit jedem Salzzeuger in Verbindung und bildet damit kampferartige Produkte. Vermifcht man z. B. gleiche Volumtheile Chlor und ölbildendes Gas mit einander, fo durchdringen fich beide Gasarten chemifch und verdichten fich zu einer ölartigen Materie, welche man *Chlorkohlenwafferftoff* nennt. Setzt man diefe ölartige Verbindung in einer mit Chlorgas gefüllten Flafche dem Sonnenlichte aus, fo verbindet fich das Chlor theils mit dem Wafferftoff zu Salzfäure, theils mit dem (entwafferftofften) Kohlenftoff zu Chlorkohlenftoff (CCl^3), der eine fefte kryftallinifche Maffe bildet und fich faft wie Kampher verhält: er hat nämlich einen aromatifchen Geruch, läfst fich fublimiren, ift in Waffer unauflöslich, auflöslich aber in Aether und Alkohol und bildet beim Verdampfen feiner Auflöfung farblofe, durchfichtige Kryftalle. — Oder fetzt man zu einer concentrirten Auflöfung von Jod in Alkohol, unter beftändigen Umrühren, fo lange eine Auflöfung von Kali in Alkohol, bis die Jodauflöfung ihre braune Farbe ganz verloren hat, fo bewirkt man, 1) dafs ein Theil Jod und das Kalium des Kalis zu Jodkalium zufammentreten, 2) dafs der Sauerftoff des Kalis fich mit dem Wafferftoff des Alkohols zu Waffer verbindet und 3) dafs der freigewordene Kohlenftoff des Alkohols fich mit einem andern Theil Jod zu Jodkohlenftoff vereinigt, welcher fich beim Vermifchen der alkoholigen Flüffigkeit mit Waffer als eine gelbe ftarre fublimir- und kryftallifirbare, in Alkohol und Aether auflösliche Materie ausfcheidet. — Deftillirt man endlich Brom mit Jodkohlenftoff, fo bildet fich Jodbrom und Bromkohlenftoff. Keine diefer Verbindungen ift officinell.

2) Phosgenfäure.

Kohlenoxyd- und Chlorgas verbinden fich unter dem Einfluffe des Sonnenlichtes mit einander zu einer gasförmigen, farblofen, erftickend riechenden Säure, welche *Phosgenfäure* CO^2Cl^2 genannt wird. Diefe Säure ift 49,4 mal fchwerer, als Wafferftoffgas; fie zerfetzt das Waffer und bildet mit den Elementen deffelben 1 Volumen Kohlenfäuregas und 2 Volumina Salzfäuregas, befteht daher aus 1 Volumen Kohlenoxyd und 1 Vol. Chlorgas (beide zu 1 Vol. verdichtet). Sie bildet mit den bafifchen Oxyden und dem Ammoniak eigenthümliche Salze, welche *phosgenfaure* oder *Chlor-Kohlenoxydfalze* genannt werden. Keines diefer Salze ift officinell, aber fie entftehen bei manchen chemifchen Operationen als Nebenprodukte, z. B. bei der Zerfetzung des Salmiaks durch Kreide, wo als Rückftand phosgenfaurer Kalk — nach den gewöhnlichen Anfichten der Chemiker ein Gemifch von gleichen Atomen kohlenfauren Kalk und Chlorcalcium — bleibt. Und manche Mineralwäffer enthalten kohlenfäuerliches Natron und Kochfalz in einem Verhältniffe, dafs man beide Salze als mit einander zu phosgenfaurem Natron verbunden betrachten kann, denn ($2\ NaO + CO^4$) $+ 2\ NaCl =$ ($4\ NaO + CO^2Cl^2$).

3) Haloidäther.

Mit dem ölbildenden Gas verbinden sich die 3 Salzzeuger unmittelbar, die Wasserstoffsäuren derselben aber nur dann, wenn das ölbildende Gas mit Wasser zu Alkohol verbunden ist und dieser mit den Säuren destillirt wird. Die dadurch hervorgehenden Produkte sind folgende:

a) Chloräther. *Chloretum hydrogenii percarbonati.*

Synonyme. Schwerer Salzäther, schwere Salznaphtha, Salzöl.

Geschichte. Das Chlor verbindet sich mit dem Doppelt-Kohlenwasserstoff oder ölbildenden Gas in zwei verschiedenen Verhältnissen, und bildet damit 2 ölartige Verbindungen, wovon die eine aus gleichen Atomen Chlor und Doppelt-Kohlenwasserstoff (C^2H^4), die andere aber aus 2 Atomen Chlor und 1 Atom dieses Kohlenwasserstoffs besteht. Die erstere wurde im J. 1781 von *Scheele* oder vielmehr von *Westrumb* (s. *Crell's* neueste Entdeckungen in der Chemie Th. 1. S. 130. und Th. 4. S. 58.) bei Behandlung des Weingeistes mit Salzsäure und Braunstein, und die letztere im J. 1795 von den oben S. 202. genannten holländischen Chemikern bei Versuchen über das Verhalten des ölbildenden Gases gegen Chlor entdeckt. Man kann jene *Chloretum* und diese *Bichloretum hydrogenii percarbonati* nennen. Nur das *Chloretum* ist officinell und wir wollen es officinellen Chloräther nennen.

Bildung. Das *Bichloretum* entsteht, wenn man in eine mit ölbildendem Gas gefüllte Flasche Chlorgas treten läst; beide Gasarten verbinden sich, sowohl im dunkeln, als auch beim Zutritte des Lichtes, sogleich miteinander und bilden eine ölartige, tropfbarflüssige Materie von 1,22 spec. Gewichte, welche aus gleichen Volumtheilen Chlorgas und ölbildendem Gas besteht, also $CH^2 + Cl$ oder $C^2H^4Cl^2$ ist. Man erhält diese Verbindung auch, wenn man über Chlormetalle, die einen Theil ihres Chlors abgeben können, ölbildendes Gas streichen läst, z. B. über Antimon- oder Chromsuperchlorid. — Das *Chloretum* wird gebildet, wenn Chlor und Alkohol oder Chlor und Aether auf einander wirken.

Darstellung. Das einfachste Verfahren, den officinellen Chloräther zu bereiten, besteht darin, dass man auf die oben S. 21 und 22 angegebene Art Chlor entwickelt und dieses in alkoholisirten Weingeist leitet so lange, bis derselbe damit gesättigt ist. Es entsteht sogleich Chloräther, welcher sich theils von selbst, theils durch Verdünnung der Flüssigkeit mit der 3- bis 4fachen Menge Wassers als eine ölartige Materie abscheidet. Man wäscht den abgeschiedenen Aether erst mit etwas alkalischem und dann mit rei-

nem Waſſer und reinigt ihn endlich durch Deſtillation über etwas Chlorcalcium.

Ein anderes Verfahren, den Chloräther zu bereiten, iſt folgendes: Man vermiſcht, auf die bei der Bereitung des Aethers S. 204 angegebene Art, 10 Th. alkoholiſirten Weingeiſt mit 10 Th. concentrirter Schwefelſäure und ſetzt dieſes Gemiſche nach dem Erkalten in einer Retorte mit 13 Th. Kochſalz und 6 bis 8 Th. gepulvertem Braunſtein (Manganhyperoxyd) in Berührung. Man ſetzt die Retorte in ein Sandbad oder auf einen Drathkorb, fügt an den Hals derſelben eine geräumige Vorlage und erwärmt ſie durch untergelegte brennende Kohlen nach und nach bis zu der Temperatur, bei welcher die Miſchung ſiedet und deſtillirt, und unterhält dieſen Wärmegrad ſo lange, bis der Inhalt der Retorte trocken erſcheint. Man nimmt dann das Deſtillat ab und vermiſcht daſſelbe mit der 3- bis 4fachen Menge Waſſers, wodurch der Chloräther von dem unverändert mit übergegangenen Alkohol geſchieden wird. Hat der Aether nach einiger Ruhe ſich zu Boden geſenkt, ſo trennt man ihn von der überſtehenden Flüſſigkeit und reinigt ihn auf die angezeigte Art erſt durch Waſchen mit Waſſer und dann durch Deſtillation über Chlorcalcium. — Der Rückſtand in der Retorte beſteht aus ſchwefelſaurem Natron und Chlormangan.

Erklärung. Es iſt noch nicht ausgemittelt, worin der Vorgang bei der Bildung des Chloräthers durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol beſtehe. Der Theorie nach ſollte das Chlor die brennbare Grundlage des Alkohols (den Doppelt-Kohlenwaſſerſtoff) anziehen und das Waſſer des letztern verdrängen; aber es bildet ſich dabei, auſser dem Chloräther, eine beträchtliche Quantität Salzſäure und etwas Sauerſtoffäther, und man kann daher annehmen, daſs das Waſſer des Alkohols von dem Chlor nicht verdrängt, ſondern zerſetzt, dadurch ein groſser Theil des Chlors in Salzſäure und Chlorſäure und ein kleiner Theil Alkohol durch die Reaction des letztern im Sauerſtoffäther verwandelt werde, während der freigewordene Doppelt-Kohlenwaſſerſtoff ſich mit dem übrigen Chlor zu Chloräther verbindet.

Eigenſchaften. Der nach der erſten oder zweiten Methode erhaltene Chloräther iſt eine farbloſe ölartige Flüſſigkeit von 1,134 ſpec. Gewichte, welche angenehm ätherartig und dabei gewürzhaft riecht, ſehr ſcharf und ſchwach bitterlich, aromatiſch ſchmeckt und minder flüchtig, als der Alkohol, flüchtiger aber als das Waſſer iſt. Er iſt leicht entzündlich,

verbrennt mit grüner Flamme und bildet bei seinem Verbrennen Salzsäure, Kohlensäure und Wasser. In Wasser ist er schwer löslich; mit Alkohol und Aether läfst er sich aber in allen Verhältnissen vermischen: wird er mit einer concentrirten Auflösung von Kali geschüttelt und damit nachher destillirt, so wird er, nach *Vogel*, zersetzt; das Chlor tritt an das Kalium des Kalis, und mit dem Wasser geht eine eigene ölartige Materie über, die wahrscheinlich aus dem ölbildenden Gas des Aethers und dem Sauerstoffe des Kalis besteht. Er besteht nach *Despret's* Untersuchung aus 2 Volumtheilen (oder 44,55 Gewichtsth.) ölbildendem Gas und 1 Volumtheil (oder 55,46 Gewichtsth.) Chlor, ist also $C^2H^4 + Cl$.

Chloratherweingeist.

Die Auflösung des Chloräthers in Alkohol ist officinell und bekannt unter dem Namen *Salzätherweingeist* (*Spiritus muriatico-aethereus*) oder *versüfster Salzgeist* (*Spiritus salis dulcis*). Dieselbe wird nach der preufs. Pharmacopöe auf folgende Art bereitet: Man vermengt 16 Unzen trockenes Kochsalz mit 6 (oder 8 bis 12) Unzen gepulvertem Braunstein, giebt das Gemenge in eine Retorte und übergiefst es mit einer (kalten) Mischung aus 12 Unzen concentrirter Schwefelsäure und 48 Unzen höchstrectificirtem Weingeist. Man legt die Retorte in ein Sandbad, fügt an den Hals derselben eine Vorlage, an welcher man vorher den Raum bestimmt und bezeichnet hat, den 36 Unzen Alkohol bei der geneigten Lage einnehmen, welche die Vorlage hat, wenn sie mit der Retorte verbunden ist, und verschliefst die Fugen entweder mit feuchter Blase oder mit auf Papierstreifen gestrichenem Mehlkleister. Man befördert hierauf den Inhalt der Retorte durch gelindes Kohlenfeuer zur Destillation, und setzt dieselbe, unter stetem Abkühlen der Vorlage, so lange fort, bis das Destillat den bezeichneten Raum der Vorlage einnimmt, d. h. bis 36 Unzen Flüssigkeit übergegangen sind. Man nimmt dann das Destillat ab und bewahrt es in einer wohlverschlossenen Flasche an einem kühlen Orte auf. Enthält es Salzsäure, die sich durch Röthen des Lackmuspapiers und durch Fällung der salpetersauren Silbersolution zu erkennen giebt, oder Chlormangan, welches durch Trübung einer Auflösung von koh-

lensäuerlichem Kali angezeigt wird, so muss es über 1 Unze gebrannter Magnesia rectificirt werden.

Dieser chlorätherhaltige Weingeist ist völlig farblos, durchsichtig und von 0,835 bis 0,845 spec. Gewichte. Er riecht und schmeckt, wie der Chloräther, trübt sich schwach, und entläfst ein wenig Chloräther, wenn er mit Wasser verdünnt wird. Er färbt sich dunkelgelb, wenn er mit Aetzkaliauflösung vermischt dem Lichte ausgesetzt wird — ein Beweis, dafs er auch Sauerstoffäther enthält.

Prüfung. Der Salzätherweingeist mufs 1) die so eben genannten Eigenschaften besitzen und 2) sich beim Erwärmen vollständig verflüchtigen: bleibt etwas von einer salzigen Materie zurück, so enthält er Chlormangan. Ammoniakflüssigkeit, salpetersaure Silbersolution und essigsaure Barytauflösung dürfen ihn nicht trüben. Beim Vermischen mit 3—4 Th. Wasser soll er sich trüben und etwas Chloräther fallen lassen.

b) Brom- und Jodäther.

Dem Chloräther analoge Verbindungen werden gebildet, wenn Brom oder Jod mit ölbildendem Gas in Berührung gebracht und damit dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Beide Salzzeuger absorbiren, unter Mitwirkung des Lichtes, das ölbildende Gas und verbinden sich mit demselben chemisch zu Brom- oder Jodäther. Der Bromäther ist eine tropfbarflüssige, ölartige, farblose Materie, welche ätherartig riecht, süfslich schmeckt und schwerer als Wasser ist. Der Jodäther erscheint in seinem, erst mit schwacher Kaliauflösung und dann mit Wasser, gereinigtem Zustande als ein weisses krystallinisches Pulver von einem angenehmen ätherartigen Geruch und süfslichen Geschmack. Beide Aetherarten bestehen aus gleichen Volumtheilen Brom- oder Joddampf und ölbildendem Gas.

c) Chlorwasserstoffäther. *Aether hydrochloricus.*

Synonyme. Leichter Salzäther, leichte Salznaphtha (*Naphtha muriatica*). Versüfste Salzsäure.

Geschichte. Die Entdeckung des durch Schwefelsäure gebildeten Aethers veranlafste die Chemiker, auch das Verhalten anderer Säuren gegen den Alkohol zu untersuchen. *Basilius Valentinus* und *Paracelsus* waren, wie es scheint, die ersten Chemiker, welche eine „versüfste Salzsäure" darzustellen versuchten; die Möglichkeit der Darstellung eines Salzäthers wurde aber zuerst bestimmt von *Rouelle* (s. *Journal des Sçavans* 1759 p. 405 und 549) bewiesen. Die grofse Flüchtigkeit dieses Aethers versetzte indessen die Chemiker über seine Existenz lange in Ungewifsheit, bis endlich *Basse* (s. *Crell's* Annalen. 1801. St. 1. S. 361.) und nachher *Gehlen* (s. dessen N. allg. Journ. Bd. 2 S. 206), *Thénard* und *Boullay* (s. *Gehlen's* n. a. Journ. Bd. 4. S. 24 u. S. 37.)

feine Bereitung, die dabei zu erfüllenden Bedingungen derfelben und feine Eigenfchaften näher befchrieben. Die Hauptbedingung der Bereitung des Salzäthers befteht in der Abkühlung des Deftillats, weil diefer Aether bei der mittlern Temperatur der Luft im Sommer gasförmig ift.

Darftellung. Das einfachfte Verfahren, den Salzäther zu bereiten, ift das von *Thenard*, *Baffe* und *Boullay* befchriebene. Nach *Thenard* mifcht man gleiche Volumtheile abfoluten Alkohol und concentrirte Salzfäure zufammen; nach *Baffe* und *Boullay* fättigt man abfoluten Alkohol mit Salzfäuregas auf die oben S. 241 befchriebene Art. Man deftillirt die eine oder andere diefer Mifchungen aus einer gläfernen Retorte, in die man zur Verhütung des ftarken Blafenwerfens und Stofsens der kochenden Flüffigkeit einige Sandkörner geben mufs. An den Hals diefer Retorte kittet man vorher ein, mit einer *Welter*'fchen Sicherheitsröhre verfehenes, Glasrohr, leitet den äufseren abwärts hängenden Schenkel deffelben bis auf den Boden einer tubulirten, zur Hälfte mit Waffer von + 20 bis 25° Celf. Wärme gefüllte Flafche, fügt in die zweite Tubulatur diefer Flafche eine andere gebogene Röhre, und fenkt den äufseren Schenkel derfelben in ein hohes, enges, möglichft trocknes Glas, das mit einem Gemenge von Kochfalz und Schnee oder gepulvertem Eis ganz umgeben und mit einem durchbohrten Kork nicht ganz luftdicht verfchloffen ift, damit die Luft des Gefäfses und der in derfelben aufgelöfte kleine Theil des Aetherdampfes entweichen könne. Man bringt nun das Gemifch in der Retorte durch fchwaches Kohlenfeuer bis zum Sieden und unterhält diefes fo lange, als noch Blafen aus der mit der Retorte verbundenen Röhre durch das Waffer der Mittelflafche auffteigen. Diefe Blafen beftehen anfangs aus der in der Retorte enthaltenen Luft und nachher aus gasförmigem Chlorwafferftoffäther, welcher in das mit Kochfalz und Schnee umgebene Glas übergeht und fich hier zur tropfbaren Flüffigkeit verdichtet, während der Alkohol und die Salzfäure, welche gleichzeitig mit dem Aether übergehen, von dem Waffer in der Mittelflafche abforbirt und zurückgehalten werden. Der condenfirte Aether wird in einer ftarken Flafche, die mit einem gut eingefchliffenen Stöpfel verfchloffen und mit Blafe feft verbunden ift, aufbewahrt. Soll diefelbe geöffnet wer-

den, ſo muſs ſie jedesmal erſt bis zu 0° mit Eis, mit einer kaltmachenden Miſchung oder mit Aether, den man auf die mit Muſſelin umwickelte Flaſche tropfen und verdampfen läſst, abgekühlt werden.

Baſſe änderte vorſtehendes Verfahren der Bereitung des Chlorwaſſerſtoffäthers dahin ab, daſs er die Bildung der Salzſäure und die des Chloräthers mit einander verband und den, für den Prozeſs der Aetherbildung nachtheiligen, Einfluſs des Waſſers ſorgfältig entfernt hielt dadurch, daſs er abſoluten Alkohol, concentrirteſte Schwefelſäure und völlig waſſerfreies Kochſalz auf einander wirken lieſs. Man verfährt nach der von ihm in *Gehlen's* n. allg. Journ. d. Chem. Bd. 2. S. 199 bis 206 gegebenen Vorſchrift auf folgende Art: Man nehme 2 Pfund abſoluten Alkohol, gieſse denſelben in einen gläſernen Kolben mit enger Oeffnung, damit dieſer mit einem Korke verſchloſſen werden könne, und trage in kleinen Antheilen nach und nach eben ſo viel von der concentrirteſten Schwefelſäure ſo hinzu, daſs der Alkohol nicht davon erhitzt und kaum erwärmt werde, wobei man nach jedesmaligem Hinzutragen den Kolben ſorgfältig verſchlieſsen muſs, damit die Feuchtigkeit der Luft nicht eindringen könne. Sobald dieſe Arbeit beendigt iſt, werden 4 Pfund glühend geſchmolzenes, in einem erwärmten Mörſer mäſsig fein gepulvertes, Kochſalz in eine trockene und geräumige Retorte geſchüttet und der Alkohol mit der Säure darauf gegoſſen, worauf die Retorte in eine Sandkapelle geſetzt und ein trockener Kolben als Vorlage angelegt wird. Beim Ankitten des Kolbens an den Hals der Retorte, wozu man ſich eines Kitts aus Käſe und Kalk gefertigt bedienen möge, bringe man eine dünne Glas- oder Thermometerröhre von einer nicht zu engen Oeffnung, der man die Geſtalt  gegeben hat und die von etwa 10 Zoll Länge ſeyn muſs, ſo zwiſchen der Fuge des Kolbens und der Retorte an, daſs der kurze Schenkel der Glasröhre in den Kolben reicht, der lange Schenkel aber unterhalb des Retortenhalſes perpendiculär herabhängt. Eine ſolche Ableitungsröhre muſs deſshalb angebracht werden, damit das ſich entwickelnde Salzſäuregas

entweichen könne, weil es sonst den Kitt oder gar die Gefäſse mit Gewalt zersprengen würde. Die Verkittung wird dann durchaus luftdicht gemacht. Die herabhängende Glasröhre senkt man in ein hohes Glas, worin einige Unzen absoluten Alkohols enthalten sind: das Salzsäuregas (und der mit diesem entweichende Aether) verdichtet sich hierin und geht also nicht verloren. Damit der Kitt trocknen und der schwefelsaure Alkohol das Kochsalz gehörig durchdringen könne, so lasse man die Vorrichtung 24 Stunden lang stehen, umgebe dann die Vorlage mit Eis, Schnee oder möglichst kaltem Wasser, und erwärme den Inhalt der Retorte durch einige unter die Kapelle gelegte brennende Kohlen so schwach, daſs der Sand im Innern der Kapelle nur bis auf + 75° Cels. erwärmt werde, und destillire bei dieser Temperatur 2 Pfund Flüssigkeit über. Diese nehme man ab, wenn die Retorte erkaltet ist, und gieſse sie in dieselbe zurück. In den Kolben gebe man 16 Unzen reines Wasser und kitte denselben, wie vorhin, mit der Ableitungsröhre an den Hals der Retorte. An die Ableitungsröhre wird jetzt, statt des Alkohols, ein mit Eis oder Schnee umgebenes Glas mit reinem Wasser gebracht und darin das entweichende Salzsäure- und Aethergas aufgefangen. Bei sehr gelinder Wärme, von etwa + 62° Cels., werden abermals in die mit Eis oder kaltem Wasser umgebene Vorlage 16 bis 18 Unzen Flüssigkeit überdestillirt; das Destillat wird dann abgenommen, schnell in eine (kalte) Flasche gegossen, verkorkt und einige Minuten in Ruhe gestellt. Den (auf einer sauren wässerigen Flüssigkeit schwimmenden) Aether, der 5 bis 6 Unzen an Gewicht betragen wird, nimmt man mittelst eines Scheidetrichters behutsam ab und gieſst ihn in ein Glas mit eingeriebenem und genau schlieſsendem Stöpsel. Enthält auch die zweite Vorlage, in welche der längere Schenkel der Ableitungsröhre geleitet worden ist, Aether, so wird auch dieser von der unten stehenden Flüssigkeit geschieden und dem übrigen Aether beigefügt. Der sämmtliche Aether kann durch Schütteln mit verdünnter Aetzammoniakflüssigkeit von der adhärirenden Salzsäure befreit und dann als reiner Aether aufbewahrt werden. Man kann auf den Rückstand in der Retorte nochmals eine Mischung von 8 Unzen absolut. Alkohol und eben so

viel Schwefelsäure geben, auch denjenigen Alkohol, worin das durch das Ableitungsrohr entwichene Salzsäuregas von der ersten Destillation verdichtet worden ist, hinzusetzen und, nachdem an den Hals der Retorte ein trockner Kolben mit Ableitungsrohre gekittet worden, wie vorhin verfahren, wodurch noch einige Unzen des besten Chlorwasserstoffäthers gewonnen werden.

Man erhält auch einen leichten, jedoch nicht reinen, sondern mit einfachem Aether und schwerem Chloräther vermischten, Salzäther, wenn man die Perchloride von Zinn, Antimon, Arsenik u. s. w. mit Alkohol destillirt und das Destillat mit Wasser vermischt, wodurch der Aether von dem unverändert mit übergegangenen Alkohol getrennt wird.

Basse's Methode der Chlorwasserstoffäther-Bereitung ist gewiss die vortheilhafteste und von dem pharmaceutischen Chemiker leichter als die erste auszuführen. Nach *Döbereiner's* Erfahrung liefert dieselbe nur dann die gröſste Menge Chlorwasserstoffäther, wenn man den längern Schenkel der Ableitungsröhre 8 bis 12 Zoll tief in Quecksilber (welches in einer weiten, unten zugeschmolzenen Glasröhre, enthalten und oben mit Alkohol bedeckt ist) einsenkt, wodurch der Siedepunkt der Mischung um einige Grade erhöht und die Reaction der Salzsäure und des Alkohols begünstigt wird.

Sollte der Chlorwasserstoffäther als Arzneimittel gebraucht werden, so müsste man denselben zu diesem Behuf in $3\frac{1}{3}$ Theilen alkoholisirten Weingeist auflösen. Eine solche aus

1	Atom	=	65	Chlorwasserstoffäther
4	—	=	184	Alkohol
2	—	=	18	Wasser

zusammengesetzte Auflösung würde unter dem Namen: *Spiritus hydrochlorico-aethereus* aufzubewahren seyn.

Erklärung. Die Salzsäure verdrängt aus dem Alkohol das zu seinem Bestehen erforderliche Wasser, reducirt ihn dadurch zu ölbildendem Gas, welches sich im Entwickelungsmomente mit wasserleerer Salzsäure zu Chlorwasserstoffäther verbindet, während das Wasser des Alkohols an einen andern Theil der Säure tritt und diese in wässerige Salz-

säure verwandelt. — Wirken Kochsalz, Schwefelsäurehydrat und Alkohol aufeinander, so werden zuerst, nach der oben S. 244 gegebenen Erklärung, Salzsäure und schwefelsaures Natron und hierauf Chlorwasserstoffäther und wässerige Salzsäure gebildet. Aus der Formel: $3\ C^2H^6O^2 + 4\ ClH = 3\ (C^2H^4 + ClH) + (ClH + 6\ HO)$ geht hervor, dass 3 Atome oder 138 Gewichtsth. Alkohol 4 Atome oder 144 Gewichtsth. wasserleere Salzsäure fordern, um in 3 Atome Chlorwasserstoffäther verwandelt zu werden.

Eigenschaften. Der Chlorwasserstoffäther ist eine wasserklare Flüssigkeit von 0,805 bis 0,845 spec. Gewichte. Er riecht durchdringend, stark knoblauchartig und schmeckt süslich, frisch und kühlend. Er ist äusserst flüchtig, siedet schon unter dem gewöhnlichen Luftdrucke bei + 12° Cels. und verwandelt sich daher selbst bei niedrigerer Temperatur schnell in Gas. Dieses Gas ist 32,5 mal schwerer, als Wasserstoffgas, und kaum löslich in Wasser, leicht löslich aber in Alkohol. Es ist ferner äusserst entzündlich und verbrennt, angezündet, mit smaragdgrüner Flamme. Die Produkte seines Verbrennens sind Kohlensäure, Salzsäure und Wasser; in hoher Temperatur (d. h. beim Strömen des Chlorwasserstoffäthergases durch eine braunroth glühende Porzellanröhre) zerfällt es in gleiche Volumtheile Salzsäuregas und ölbildendes Gas. Seine Zusammensetzung muss hiernach durch die Formel $C^2H^4 + ClH$ ausgedrückt werden.

Wasser löst von dem Chlorwasserstoffäther nur $\frac{1}{50}$ seines Gewichts auf: die Auflösung schmeckt süss, dabei aber sehr kräftig, und reagirt weder mit Lackmuss, noch mit Silbersolution auf Salzsäure. Von Alkohol wird er in allen Verhältnissen aufgelöst. Die Alkalien zersetzen ihn zwar langsam, aber vollständig: die Produkte dieser Zersetzung sollen, der Theorie nach, Chloralkalimetall und Aether seyn, aber nach *Boullay* tritt, statt des Aethers, ein nach Rum riechender und schmeckender Spiritus auf.

Anwendung. Der reine Chlorwasserstoffäther ist nicht officinell, aber er macht einen Bestandtheil des nach den ältern Pharmacopöen bereiteten versüssten Salzgeistes aus.

d) Bromwasserstoffäther. *Aether hydrobromicus.*

Synonyme. Bromwasserstoffnaphtha, Hydrobromäther.

Bildung und Eigenschaften. Der Bromwasserstoffäther wurde im J. 1827 von *Serullas* (s. *Annal. de Chim.*

et de Phys. T. 84. *p.* 99.) dargestellt. Man erhält ihn auf folgende Art: In eine tubulirte Retorte, welche mit einer Vorlage versehen ist, giebt man 10 Th. Alkohol von 0,83 spec. Gew. und 1 Theil Phosphor, und setzt dann nach und nach tropfenweise 7 bis 8 Theile Brom hinzu. Phosphor und Brom wirken augenblicklich und mit starker Wärmeentwickelung auf einander, verbinden sich zu Bromphosphor, der aber in dem Augenblicke seines Entstehens das im Alkohol enthaltene Wasser zersetzt und mit den Elementen desselben Bromwasserstoffsäure und phosphorige Säure bildet. Wenn alles Brom eingetragen und die Tubulatur der Retorte verschlossen ist, destillirt man die Mischung bei gelinder Wärme so lange, bis der Rückstand in der Retorte dickflüssig zu werden anfängt, nimmt dann das Destillat ab und vermischt dasselbe mit Wasser, wodurch der gebildete Bromwasserstoffäther abgeschieden wird, der zu Boden sinkt. Man trennt ihn von der überstehenden Flüssigkeit und wäscht ihn, erst mit einer sehr verdünnten Kaliauflösung, um ihn von der etwa mit übergegangene Säure zu befreien, und dann mit reinem Wasser, worauf er in kleinen wohlverschlossenen Gläsern aufbewahrt wird. — Dieser Aether ist farblos, durchsichtig und schwerer, als Wasser; riecht und schmeckt durchdringend ätherartig; ist sehr flüchtig und löst sich leicht in Alkohol auf. Eine solche Auflösung (*Spiritus hydrobromico-aethereus*) wird vielleicht künftig als Arzneimittel gebraucht.

e) Jodwasserstoffäther. *Aether hydriodicus.*

Synonyme. Hydriodäther, Jodwasserstoffnaphtha.

Geschichte, Darstellung und Eigenschaften. Der Jodwasserstoffäther wurde im J. 1814 von *Gay-Lussac* (s. *Annal. d. Chim. T.* 91. *p.* 89. und *Schweigger's* Journal f. Chem. Bd. 13. S. 449.) entdeckt. Man erhält ihn nach *Gay-Lussac*, wenn 2 Volumtheile absoluter Alkohol mit 1 Vol. liquider Jodwasserstoffsäure von 1,700 spec. Gewichte vermischt werden und das Gemisch im Wasserbade destillirt wird. Das Destillat setzt beim Vermischen mit Wasser den gebildeten Aether ab. Nach *Serullas* (s. *Poggendorff's* Annal. Bd. 17. S. 388.) kann man diesen Aether, wie den Bromwasserstoffäther, auf folgende Art bereiten. Man schütte in eine kleine Retorte, durch die Tubulatöffnung derselben, 32 Theile Jod und 80 Theile Alkohol von 0,83 spec. Gew., setze unter Umschütteln nach und nach 2 Theile Phosphor in kleinen Stücken hinzu, und destillire das Gemisch siedend fast bis zur Trockne in eine mit kaltem Wasser umgebene Vorlage über, füge darauf zum Rückstande in der Retorte abermals 20 bis 25 Theile Alkohol und destillire ihn bis zu demselben Punkte. — Das sämmtliche Destillat vermische man dann mit so viel Wasser, als zur Abscheidung des gebildeten Aethers, welcher sogleich zu Boden sinkt, erforderlich ist, wasche denselben mit Wasser und rectificire ihn über etwas Chlorcalcium.

Der Jodwasserstoffäther ist eine farblose durchsichtige Flüssigkeit von 1,92 spec. Gewichte. Er riecht eigenthümlich, durchdringend ätherartig und siedet bei + 64,8 Cels.: sein Dampf ist 91,5 mal schwerer, als das Wasserstoffgas.

Er läſst ſich nicht entzünden und ſtöſst auf glühenden Kohlen bloſs purpurfarbene Dämpfe aus. An der Luft wird er roth; eine ſchwache Kaliauflöſung macht ihn aber ſogleich wieder farblos. Er löſt ſich ſchwer in Waſſer, ſehr leicht aber in Alkohol auf. Dieſe Auflöſung (*Spiritus hydriodico-aethereus*) wird als Arzneimittel empfohlen. Der Jodwaſſerſtoffäther iſt noch nicht genau analyſirt, aber man kann annehmen, daſs er wie der Chlorwaſſerſtoffäther zuſammengeſetzt und alſo $C^2H^4 + JH$ ſey.

Ein Hydrothion- oder Schwefelwaſſerſtoffäther iſt zur Zeit nicht bekannt.

IV. Kohlenſtoff und Schwefel.

Schwefelkohlenſtoff. *Sulphuretum Carbonei.*

Synonyme. Schwefelalkohol, *Sulphur carbonatum.*

Geſchichte. Dieſe merkwürdige Verbindung entdeckte *Lampadius* im J. 1796, als er Schwefelkies mit Kohle deſtillirte (ſ. *Grens* n. Journ. d. Phyſ. Bd. 3. S. 305. u. *Gehlen's* n. allg. Journ. d. Chem. Bd. 2. S. 192.). 6 Jahre ſpäter erhielten auch *Clement* und *Deſormes* (ſ. *Scherer's* allg. Journ. d. Chem. Bd. 10 S. 523. ff.) dieſe Verbindung, als ſie Schwefel in Dampfgeſtalt über in einer Röhre glühende Kohlen ſtreichen lieſsen. *Lampadius* und *Berthollet* d. J hielten dieſelbe für eine Verbindung des Schwefels mit Waſſerſtoff, aber *Clement* und *Deſormes* und ſpäter *Berzelius* und *Marcet* (ſ. *Schweigger's* Journ. d. Chem. Bd. 9. S. 284.) erkannten ſie als eine Zuſammenſetzung aus Schwefel und Kohlenſtoff.

Bildung. Der Schwefelkohlenſtoff entſteht allezeit, wenn Schwefel und Kohle bei einer Temperatur mit einander in Berührung kommen, die viel höher iſt, als die, bei welcher der Schwefel ſich verflüchtigt. Er findet ſich natürlich, aber verbunden mit Queckſilber, in den Queckſilberlebererz, wo er durch brennende Steinkohlenlager entſtanden iſt.

Darſtellung. Will man den Schwefelkohlenſtoff nach der Methode von *Lampadius* durch Deſtillation bereiten, ſo vermenge man 12 bis 16 Th. feingepulverten Schwefelkies oder Schwefelantimon mit 1 Th. fein zerriebener Holzkohle, gebe das Gemenge in eine porzellanene oder ſteinzeugene Retorte, ſetze dieſe in einen gutziehenden Windofen und kitte an ihren Hals einen tubulirten Ballon, welcher mit einer zweiſchenkeligen Gasleitungsröhre verſehen iſt. Wenn alle Fugen luftdicht verkittet ſind und der Kitt trocken iſt, ſo führe man den äuſsern längern Schenkel der Gasleitungsröhre bis auf den Boden einer mit kaltem Waſſer (nicht ganz voll) gefüllten hohen Flaſche und erhitze die Retorte anfangs ſchwach, nachher aber allmählig ſtärker und zuletzt bis zum

lebhaften Glühen. Bei dieser Temperatur trennt sich der Schwefel des Schwefelkieses von dem Schwefeleisen und verbindet sich mit dem Kohlenstoff der Kohle zu Schwefelkohlenstoff, welcher sich in Gas- oder Dampfform entwickelt und Schwefeldämpfe, die nicht mit Kohlenstoff verbunden sind, mit sich führt. Letztere condensiren sich in dem Ballon, während der Schwefelkohlenstoff gröſstentheils in die mit Wasser gefüllte Flasche übergeht, sich hier zu einer öligen Flüssigkeit verdichtet und auf dem Boden der Flasche ansammelt. Der Schwefel des Schwefelantimons entwickelt sich erst bei Weiſsglühhitze, sättigt sich aber bei seinem Auftreten gleich mit der ganzen Menge Kohlenstoff, die er aufnehmen kann, und geht als reiner Schwefelkohlenstoff theils in den Ballon, theils in die Vorlageflasche über. Man unterhalte das Feuer so lange, bis aus der Retorte nichts mehr in den Ballon und die vorgelegte Flasche übergeht, nehme dann die vorgelegte Flasche ab und lasse den Apparat erkalten.

Weniger einfach, aber ergiebiger ist das von *Clement* und *Desormes* befolgte Verfahren der Darstellung des Schwefelalkohols. Man legt ein Porzellanrohr (oder, besser, ein Rohr von grauem Guſseisen, welches inwendig mit einer Thonkruste überzogen ist) etwas geneigt in einem Reverberirofen ein und füllt es mit gut ausgeglühter, klein zerstückter Holzkohle. An das niedrige Ende des Rohrs kittet man entweder einen mit einer 2schenkeligen Gasleitungsröhre versehenen tubulirten Kolben, oder eine etwas weite rechtwinkelig gebogene Glasröhre, und leitet den nach unten gekrümmten Theil der Röhre auf den Boden einer hohen, zur Hälfte mit eiskaltem Wasser gefüllten, Flasche, deren Oeffnung mit einem durchbohrten Kork verschlossen ist. In diesen Kork paſst man eine zweite, an beiden Enden offene, Glasröhre, um durch dieselbe das Hydrothiongas, welches sich zugleich mit dem Schwefelkohlenstoff bildet, fortzuleiten. Jetzt erhitzt man das mit Kohlen gefüllte Rohr nach und nach bis zum starken Rothglühen, bringt dann in das offene Ende desselben einige Stücken Schwefel und verschlieſst diese Oeffnung mit einem gut passenden Korkstöpsel. Der Schwefel schmilzt, flieſst in den stärker erhitzten Theil des Rohrs, kocht und verwandelt sich in Schwe-

felgas, welches durch die glühenden Kohlen ſtreicht und ſich damit verbindet. Der gebildete Schwefelkohlenſtoff geht dampfförmig durch den Kolben oder die Glasröhre in die vorgelegte Flaſche über, wo er ſich verdichtet und im Waſſer unterſinkt. Zugleich geht auch ein Theil des Schwefelgaſes, welches der Verbindung entgangen iſt, über, und dieſes condenſirt ſich in dem Kolben oder der Röhre zu concretem Schwefel. Nach einigen Minuten öffnet man das mit Kork verſchloſſene Ende des Rohrs und bringt wieder einige Stücken Schwefel hinein, worauf die Bildung und Entwickelung des Schwefelkohlenſtoffs aufs Neue beginnt. Auf dieſe Weiſe fährt man fort, Schwefel einzutragen ſo lange, bis eine bedeutende Quantität dieſes Produkts gebildet iſt.

Der durch Deſtillation des Schwefelantimons mit Kohle gewonnene Schwefelkohlenſtoff iſt ganz rein und bedarf keiner Reinigung; aber das aus Schwefelkies oder aus Schwefel und Kohle erhaltene Produkt enthält Schwefel mechaniſch aufgelöſt, wovon es durch Deſtillation befreit werden muſs. Man trennt ihn zuvörderſt von dem Waſſer auf die Art, daſs man ihn mit dieſem zugleich in einen langhalſigen Trichter ſchüttet und dieſen mit dem Finger zuhält, ſo lange, bis er ſich nach unten geſenkt und geklärt hat, worauf man den Finger von der Mündung des Trichterhalſes wegzieht und den Schwefelkohlenſtoff durch einen andern Trichter in eine kleine tubulirte Retorte, die einige Stücken Chlorcalcium enthält, laufen läſst. Man verſchlieſst dann den Tubulus der Retorte, fügt an den Hals der letztern eine kleine Vorlage, umgiebt dieſe mit Eis und deſtillirt den Schwefelalkohol bei gelinder Wärme (von etwa + 45° Celſ.) über. Das Deſtillat, welches ganz farblos und klar erſcheinen muſs, iſt reiner Schwefelkohlenſtoff, welcher in luftdicht verſchloſſenen Gläſern an einem möglichſt kalten oder kühlen Orte aufzubewahren iſt.

Erklärung. Der Schwefelkies iſt eine Verbindung von 1 Atom Eiſen und 2 Atomen Schwefel: in einer bis zur Rothglühhitze geſteigerten Temperatur entläſst derſelbe ½ ſeines Schwefels, welcher in dem Augenblicke ſeines Freiwerdens ſich mit dem Kohlenſtoff verbindet. Das Schwefelantimon entläſst für ſich erhitzt keinen Schwefel, aber die Kohle bemächtigt ſich deſſelben in der Weiſsglühhitze und wirkt

hierin analog dem Wafferftoff, welcher ebenfalls das Schwefelantimon zerfetzt.

Eigenfchaften. Der Schwefelkohlenftoff ift eine farblofe, eigenthümlich und unangenehm riechende Flüffigkeit von 1,272 fpec. Gewichte, welche in Waffer unauflöslich, leicht auflöslich aber in Alkohol und Aether ift. Er fiedet fchon bei + 42° Celf., ift alfo fehr flüchtig und erregt beim Verdampfen fowohl im luftleeren, als im luftvollen Raume einen hohen Grad von Kälte. Er ift fehr leicht entzündlich, brennt mit blauer Flamme und bildet dabei fchwefelige Säure und Kohlenfäure in dem Raumverhältnifs von 2 : 1; er befteht hiernach, und nach der Analyfe von *Berzelius*, aus 1 Atom Kohlenftoff und 4 Atomen Schwefel, hat alfo die chemifche Formel CS^4. Der Schwefelkohlenftoff löft Jod, Schwefel und Phosphor, und zwar vom letztern das Achtfache, auf. Kommt er mit einer Auflöfung von Kali in Alkohol in Berührung, fo verwandelt er fich in eine eigenthümliche Säure (wahrfcheinlich $C^2H^2S^4$), welche das Kali neutralifirt und von *Zeife*, ihrem Entdecker, *Xanthogenfäure* genannt wird, weil fie gelbe Verbindungen bildet.

Zeife (f. *Schweigger's* Journ. N. R. Bd. 5. 6. und 11.) entdeckte, dafs auch Ammoniak, in Alkohol aufgelöft, mit dem Schwefelkohlenftoff 2 befondere Säuren bildet, deren Zufammenfetzung aber noch unbekannt ift.

Anwendung. Man fängt an, den Schwefelkohlenftoff als Arzneimittel zu gebrauchen, und er wird daher bald zu den officinellen chemifchen Präparaten gehören. Er wird jetzt fchon zum Verkaufe im Grofsen verfertigt von Hrn. Dr. *Reichard* in *Doehlen* bei Dresden.

V. Kohlenftoff und Metalle.

Der Kohlenftoff verbindet fich mit mehreren Metallen, z. B. mit Eifen zu Graphit, Gufseifen, Stahl und Kohlenftoffeifen. Letzteres wird erhalten, wenn Cyaneifen in verfchloffenen Gefäfsen erhitzt wird. Verbindungen des Kohlenftoffs mit Blei, Zink u. f. w. werden gebildet, wenn man Verbindungen diefer Metalle mit Cyan oder Pflanzenfäuren in der Hitze verkohlt. Mehrere diefer gekohlten Metalle find pyrophorifch: keines derfelben ift officinell.

Fünfter Abschnitt.

Von den Verbindungen der 3 Salzzeuger mit den Metalloiden und Metallen.

Wir haben in den 3 letzten Abschnitten die Verbindungen der 3 Salzzeuger mit Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff beschrieben. Jetzt bleibt uns noch übrig, ihre anderweiten Verbindungen, die sie mit den übrigen Elementarstoffen bilden und welche Gegenstände der pharmaceutischen Chemie sind, abzuhandeln. Das Chlor liefert die meisten officinellen Verbindungen und zwar mit den Metallen der Alkalien, der alkalischen Erden und der Erze. Diese Verbindungen, welche gröſstentheils von rein salzartiger Natur sind, heiſsen *Chlormetalle* (*Chloreta metallorum*). Die meisten derselben sind in Wasser löslich und zeichnen sich dadurch aus, daſs sie 1) mit salpetersaurer Silbersolution einen in allen Säuren unauflöslichen weiſsen Niederschlag geben und 2) Chlor entwickeln, wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure und Manganhyperoxyd behandelt werden. — Von den Verbindungen des Jods mit Metallen — den *Jodmetallen* (*Jodeta metallorum*) — sind nur einige, und von denen des Broms oder den *Brommetallen* (*Brometa metallorum*) gar keine officinell. Auch die Jod- und Brommetalle sind gröſstentheils von salzartiger Beschaffenheit und in Wasser löslich; sie werden vom Chlorwasser zersetzt, so daſs erstere Jod und letztere Brom entlassen. Alle Chlor-, Brom- und Jodmetalle können sowohl direct, als auch durch Sättigen der Metalloxyde mit den Wasserstoffsäuren der Salzzeuger dargestellt werden.

a) *Von den Halometalloiden.*

Chlor und Brom, Chlor und Jod und Brom und Jod verbinden sich unmittelbar mit einander zu *Chlorbrom* (BrCl), *Chlorjod* (JCl) und Bromjod (JBr). Diese 3 Verbindungen sind in Wasser leicht löslich; mit Alkali bildet die Auflö-

ſung von BrCl und JCl Chlormetall und brom- oder jodſaures Salz, und die von JBr Brommetall und jodſaures Salz.

Auch mit Schwefel und Phosphor vereinigen ſich die 3 Salzzeuger unmittelbar und zwar mit erſterem, wie es ſcheint, nur in einem, mit letzterem aber in zwei oder mehreren, den Oxydationsſtufen deſſelben entſprechenden, Verhältniſſen. Chlor- und Bromſchwefel (SCl und SBr) ſind gelbrothe, ſehr flüchtige, an der Luft dampfende Flüſſigkeiten, welche vom Waſſer zerſetzt werden, und mit den Elementen deſſelben Chlor- oder Bromwaſſerſtoffſäure und unterſchwefelige Säure (welche letztere ſogleich in Schwefel und ſchwefelige Säure zerfällt) bilden. Chlor-, Brom- und Jodphosphor werden vom Waſſer in Chlor-, Brom- oder Jodwaſſerſtoffſäure und phosphorige Säure oder Phosphorſäure verwandelt, je nach der Menge des mit dem Phosphor verbundenen Salzzeugers: $PCl^{1\frac{1}{2}}$ z. B. giebt phosphorige Säure, $PCl^{2\frac{1}{2}}$ aber Phosphorſäure.

Bor, Silicium und Alumium verbinden ſich ebenfalls direct mit dem Chlor zu Chloriden, welche in ihrer Zuſammenſetzung mit den Oxyden dieſer Stoffe proportional ſind.

b) *Von den Chlormetallen.*

I. Chlor und Kalium.

Chlorkalium. *Chloretum Kalii.*

Synonyme. Salzſaures, hydrochlorſaures Kali (*Kali muriaticum ſ. hydrochloricum*), Digeſtivſalz (*Sal digeſtivum ſ. febrifugum Sylvii*).

Vorkommen und Gewinnung. Dieſes, im 17ten Jahrhundert von *Sylvius de la Boe* entdeckte, Salz findet ſich im Meerwaſſer und in den Salzſolen, ſo wie auch in Pflanzen- und Thierſäften. Es wird bei vielen chemiſchen Operationen, z. B. bei Zerlegung des Salmiaks, des Chlormagniums und des Kochſalzes mit kohlenſ. Kali; bei Bereitung des chlorſauren Kalis; beim Seifenſieden u. ſ. w., als Nebenprodukt gewonnen und unter dem Namen: *ſalzſaures Kali* in Handel gebracht.

Reinigung. Das im Handel vorkommende Chlorkalium iſt ſelten chemiſch rein; es enthält immer etwas kohlenſaures oder ſchwefelſaures Kali, und zuweilen auch Kupfer, Eiſen und extraktivſtoffartige Materie. Das einfachſte Verfahren, dieſes Salz zu reinigen, beſteht darin, daſs man es pulveriſirt, mit etwa $\frac{1}{50}$ ſeines Gewichts Kohlenpulver vermengt, das Gemenge in einen bedeckten heſſiſchen Schmelztiegel ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde lang ſchwach glüht, dann die geſchmolzene Maſſe in heiſsem Waſſer auflöſt, die

Auflöſung filtrirt, dieſelbe, wenn ſie Curcumapapier bräunt, mit Salzſäure neutraliſirt und hierauf durch Abdampfen in einer flachen Porzellanſchale bei gelinder Wärme zur Kryſtalliſation befördert. Die Kryſtalle werden von der Mutterlauge getrennt, auf Flieſspapier getrocknet und dann zum Gebrauche aufbewahrt. Die Mutterlauge giebt bei fortgeſetztem Verdampfen noch mehr Chlorkalium und kann bis zur Trockne evaporirt werden.

Darſtellung. Das zum innerlichen Gebrauche beſtimmte Chlorkalium muſs man ſelbſt bereiten. Man ſättigt reine Salzſäure mit reinem kohlenſäuerlichen Kali und dampft die völlig neutrale Auflöſung zum Anſchieſsen oder bis zur Trockne ab.

Erklärung. Wenn unreines Chlorkalium mit Kohlenpulver geglüht wird, ſo wird das in ihm enthaltene ſchwefelſaure Kali zu Schwefelkalium reducirt, die extraktivſtoffartige Materie verkohlt und das Eiſen oder Kupfer ausgeſchieden. Beim Sättigen der Auflöſung der geglühten Maſſe mit Salzſäure werden das kohlenſaure Kali und das Schwefelkalium zerſetzt und in Chlorkalium verwandelt. Wirken Salzſäure und kohlenſ. Kali aufeinander, ſo verbindet ſich das Chlor der erſtern mit dem Kalium des letzteren zu Chlorkalium, der Waſſerſtoff der Säure und der Sauerſtoff des Kalis vereinigen ſich zu Waſſer und die Kohlenſäure entweicht gasförmig.

Eigenſchaften. Das Chlorkalium iſt in der Kryſtallform und im Geſchmack dem Kochſalze ähnlich (kryſtalliſirt, wie dieſes, beim langſamen Verdampfen ſeiner Auflöſung in Würfeln, beim ſchnellen Verdampfen aber in hohlen 4ſeitigen Pyramiden), löſt ſich aber leichter in Waſſer auf und erregt dabei mehr Kälte. Es iſt luftbeſtändig, verkniſtert beim Erhitzen und verflüchtigt ſich in ſtarker Glühhitze. Es beſteht aus gleichen Atomen Kalium und Chlor; ſeine chemiſche Formel iſt daher KCl und ſeine Verbindungszahl 74,6. Es enthält kein Kryſtallwaſſer.

Prüfung. Das Chlorkalium muſs weiſs, kryſtalliſch und völlig neutral ſeyn. Seine Auflöſung in Waſſer darf von Hydrothionwaſſer, von Chlorwaſſer, von Eiſencyankalium und von Chlorbaryum-Auflöſung weder gefärbt, noch gefällt werden.

Anwendung. Das Chlorkalium wird ſelten mehr als Arzneimittel, häufig aber, vermengt mit Salmiak und Salpeter, zur Erzeugung künſtlicher Kälte angewendet. Auch dient es in vielen Alaunfabriken zur Umwandlung der eiſenhaltigen ſchwefelſauren Thonerde in Alaun.

II. Chlor und Natrium.

Chlornatrium. *Chloretum Natrii.*

Synonyme. Salzſaures Natron (*Natrum muriaticum*), Meerſalz (*Sal marinum*), Kochſalz (*Sal culinare ſ. commune*), Steinſalz (*Sal gemmae*).

Gewinnung und Reinigung. Das Chlornatrium iſt dasjenige Salz, welches auf unſerm Planeten am häufigſten und überall verbreitet iſt. Es findet ſich 1) in mächtigen Lagern und Flötzen als *Steinſalz*, welches als ſolches bergmänniſch gefördert wird; 2) in unermeſslicher Menge im Meerwaſſer, woraus es, in warmen Küſtenländern, durch Verdunſten an der Sonne dargeſtellt wird, und 3) in den Salzſoolen, welche jedoch nichts anderes ſind, als Auflöſungen von Steinſalz in Quellwaſſer. Aus dieſem ſtellt man auf dem feſten Lande das meiſte Kochſalz dar, wozu eigene Anſtalten, *Salzwerke* oder *Salinen* genannt, vorhanden ſind, in welchen die Soole, wenn ſie arm an Salz (nicht *löthig* oder nicht *ſudwürdig* genug) iſt, erſt durch Verdunſten an der Luft möglichſt entwäſſert (*gradiert*) und dann durch Sieden in Keſſeln zur Kryſtalliſation befördert wird.

Das Salz, welches im Handel vorkommt, beſonders das Soolenſalz, iſt zwar zum pharmaceutiſchen Gebrauche, namentlich zur Bereitung des Chlors, der Salzſäure u. ſ. w., aber nicht zum chemiſchen Gebrauche rein genug, denn es enthält immer etwas Chlormagnium, Gyps und ſchwefelſaures Natron, oder, wenn dieſes fehlt, auch Chlorcalcium. Um es zu reinigen, löſt man es in kochendem Waſſer auf und ſetzt zu der kochenden Auflöſung ſo lange eine Auflöſung von kohlenſäuerlichem Natron, als noch ein Niederſchlag erfolgt: die Flüſſigkeit wird dann filtrirt und zum Kryſtalliſiren abgedampft. Von dem in Würfeln anſchieſsenden Salze nimmt man nur die erſte Hälfte heraus und läſst auf einem Filter von Druckpapier die anhängende Flüſſigkeit abtropfen. Das trockne Salz wird dann als gereinigtes Salz (*Sal commune depuratum*) aufbewahrt. Enthält das Salz extraktivſtoffartige oder färbende Theile, ſo muſs es vorher in einem bedeckten Tiegel gebrannt werden, wodurch dieſe Stoffe zerſtört werden und auch das Chlormagnium zerſetzt wird.

Erklärung. Das kohlens. Natron zersetzt das Chlormagnium und Chlorcalcium so, daſs Chlornatrium, kohlensäuerliche Magnesia und kohlens. Kalk gebildet werden. Die 2 letzten Verbindungen scheiden sich als unauflöslich aus.

Eigenschaften. Das Chlornatrium krystallisirt beim sehr langsamen Verdampfen seiner Auflösung in farblosen durchsichtigen Würfeln (von 2,17 spec. Gew.), deren Seitenflächen oft, beim schnellen Verdampfen, nach dem Mittelpunkte des Würfels zu, treppenförmig vertieft sind, so daſs die Krystalle hohle, vierseitige, treppenförmig aufgesetzte Pyramiden oder Trichter darstellen. Es schmeckt rein salzig und ist, wenn es keine zerflieſslichen Chlormetalle, wie z. B. Chlorcalcium oder Chlormagnium, enthält, luftbeständig. In der Hitze verknistert es, wobei es in lauter kleine Würfel zerfällt; schmilzt in heller Rothglühhitze und verflüchtigt sich im Weiſsglühfeuer unzersetzt. Es ist nach *Fuchs* (s. *Kastner's* Archiv Bd. 7. S. 407) in kaltem und heiſsem Wasser gleich löslich; 100 Th. Wasser lösen nach demselben 37 Th. Salz auf. Auch ist es in Weingeist, aber nicht in absolutem Alkohol löslich. Wird eine gesättigte Auflösung des Salzes in Wasser einer Temperatur von — 10° bis 12° Cels. ausgesetzt, so krystallisirt dasselbe, mit 6 Atomen Wasser begabt, in groſsen, durchsichtigen, gleichseitigen, sechseckigen Tafeln, welche in sehr kalter trockener Luft zerfallen, in der Wärme aber zerflieſsen, wobei ein Theil des Salzes als ein sandförmiger Niederschlag, bestehend aus lauter kleinen Würfeln, sich ausscheidet. Das in der Wärme, d. h. über 0° Cels. krystallisirte Salz enthält kein Krystallwasser, sondern nur 3 bis 4 Procent mechanisch eingeschlossenes Wasser. Es besteht (in geglühtem oder verprasseltem Zustande) aus gleichen Atomen Natrium und Chlor, ist also $NaCl = 58,7$.

Prüfung. Das Salz ist als rein zu betrachten, wenn es 1) farblos und luftbeständig, d. h. weder feucht, noch verwittert erscheint; wenn es sich 2) in Wasser leicht und vollständig zu einer klaren Flüssigkeit auflöst, und wenn 3) seine Auflösung beim Vermischen mit den Auflösungen von kohlensäuerlichem Natron, Chlorbaryum, Eisencyan-Kalium und Hydrothionsäure völlig klar bleibt, d. h. weder getrübt, noch gefärbt wird.

III. Chlor und Baryum.

Chlorbaryum. *Chloretum Barii.*

Synonyme. Salzſaurer Baryt (*Baryta muriatica*), ſalzſaure Schwererde (*Terra ponderoſa ſalita*).

Geſchichte. Das Chlorbaryum wurde zuerſt im J. 1775 von *Scheele* (ſ. *Opuscula chemic. et phyſic. V.* 2. *p.* 262) dargeſtellt und von *Bergmann* (ſ. deſſen *Opuscul. V.* 1. *p.* 100), als das empfindlichſte Reagens für die Schwefelſäure erkannt. Dr. *Crawford* prüfte ſeine arzneilichen Wirkungen und empfahl es im J. 1789 als ein ſehr wirkſames Mittel in ſcrophulöſen Krankheiten, bei Kröpfen, Würmern und flechtenartigen Hautkrankheiten (ſ. *Duncan's medical commentar V.* 4. *p.* 433). Von dieſer Zeit an wurde ſeine Darſtellung ein Gegenſtand der pharmaceutiſch-chemiſchen Praxis. Eine vollſtändige Geſchichte der verſchiedenen Angaben zu ſeiner Bereitung u. ſ. w. gab *Dörffurt* in ſ. neuen deutſchen Apothekerbuch Th. 2. Abth. 1. S. 575 bis 626.

Darſtellung. Es giebt 3 ſichere Methoden, das Chlorbaryum zu bereiten: ſie beſtehen darin, daſs man entweder Schwefelbaryum oder kohlenſaure Baryterde mit Salzſäure behandelt, oder daſs man ſchwefelſaure Baryterde mit Chlorcalcium ſchmilzt.

Will man die erſte Methode befolgen, ſo verfahre man auf folgende Art: Man vermenge 12 Theile auserleſene weiſse (von Arſenik-, Blei- und Kupfererzen freie), aufs feinſte gepulverte ſchwefelſaure Baryterde (Schwerſpath) mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Kohlenpulver und 3 Theilen gepulvertem Geigenharz, trage das Gemenge in einen heſſiſchen Schmelztiegel, bedecke dieſen, jedoch nicht luftdicht, und ſetze ihn in einen gutziehenden Windofen auf eine Unterlage von gebranntem Ziegelthon. Man umgebe dann den Tiegel mit einigen brennenden Kohlen, lege nach einiger Zeit, wenn der Tiegel durchgewärmt iſt, mehrere derſelben nach und verſtärke ſo nach und nach das Feuer bis zur anfangenden Weiſsglühhitze, welcher Hitzgrad am leichteſten dadurch hervorgebracht werden kann, daſs man auf den Windofen, wenn derſelbe ganz mit Kohlen angefüllt iſt, eine mit einer hohen Zugröhre verſehene Kuppel ſetzt. Man unterhalte dieſe hohe Temperatur wenigſtens 1 Stunde lang, und laſſe dann den Tiegel erkalten. Die in demſelben enthaltene geglühte Maſſe iſt Schwefelbaryum (desoxydirter Schwerſpath): man zerreibe dieſelbe, übergieſse ſie in einem Porzellan- oder Glasgefäſse

mit der 3 bis 4fachen Gewichtsmenge kochenden destillirten Wassers und setze zu der flüssigen Masse, unter beständigem Umrühren, mäsig verdünnte reine Salzsäure, so lange als noch ein Aufbrausen entsteht und Hydrothionsäuregas entwickelt wird. Man trenne hierauf die Flüssigkeit von der unzersetzten schwefelsauren Baryterde und den unzerstörten kohligen Theilen durch ein Filter, wasche den Rückstand einige Male mit heissem destillirten Wasser aus, giesse die gesammte filtrirte Flüssigkeit, welche jetzt eine Auflösung von Chlorbaryum darstellt, zusammen und prüfe dieselbe, ob sie auf Zusatz von Aetzammoniakflüssigkeit getrübt oder gefällt werde. Geschieht dieses, so setze man dem Filtrate so lange Aetzammoniak zu, als ein Niederschlag dadurch bewirkt wird, verdampfe dann die aufs Neue filtrirte Flüssigkeit in einem gläsernen oder porzellanenen Gefäse bis zur Erscheinung eines Salzhäutchens und stelle sie, bedeckt, zum Krystallisiren an einen kühlen Ort. Nach 24 Stunden wird sich eine beträchtliche Menge Chlorbaryum, in Blättern oder Tafeln krystallisirt, ausgeschieden haben. Man giesse die darüber stehende Flüssigkeit (die Mutterlauge) ab, verdampfe dieselbe aufs Neue bis zur Erscheinung eines Salzhäutchens und lasse sie wieder krystallisiren. Auf diese Art fahre man fort, die Flüssigkeit zu behandeln, bis sich alles Chlorbaryum krystallisch ausgeschieden hat. Zuletzt krystallisirt oft ein Salz in (6seitigen) Nadeln: diess ist Chlorstrontium, welches durch Schütteln mit Alkohol, worin es auflöslich ist, von dem Chlorbaryum getrennt werden muss. Die sämmtlichen Krystalle des Chlorbaryums spüle man mit etwas kaltem destillirten Wasser ab, trockne sie auf Fliesspapier und bewahre sie unter dem officinellen Namen in einem Glase auf.

Berzelius schreibt vor, das auf die obige Art erhaltene Schwefelbaryum in (verdünnter) Salzsäure aufzulösen, die Auflösung zu filtriren, bis zur Trockene abzudampfen und die trockne Masse (in einem hessischen Schmelztiegel) in offenem Feuer stark zu glühen, wodurch die beigemengten fremdartigen Salze, die meistens Eisensalze sind, zerstört werden. Das geglühte Salz löst man dann wieder in Wasser auf, filtrirt die Auflösung und lässt dieselbe krystallisiren.

Nach der neuen preuſs. Pharmacopöe wird die durch ſtarkes Glühen eines Gemenges von 12 Unzen ſchwefelſaurer Baryterde, 1 ½ Unzen Kohlenpulver und 3 Unzen gepulvertem Geigenharze gewonnene Maſſe nach dem Erkalten zerrieben, mit 12 Pfund kochendem deſtillirten Waſſer in einem verſchloſſenen Gefäſse (am beſten in einem mit naſſer Blaſe verſchloſſenen Glaskolben) einige Stunden lang, unter öfterem Umſchütteln, digerirt, die Flüſſigkeit dann filtrirt und der Rückſtand wieder mit 4 Pfund kochendem deſtillirten Waſſer digerirend behandelt, damit das Schwefelbaryum völlig aufgelöſt werde. Die zuſammengegoſſenen filtrirten Flüſſigkeiten werden ſodann mit reiner Salzſäure ſo lange verſetzt, als noch Hydrothionſäuregas entwickelt wird, hierauf ſchnell filtrirt und nach und nach mit ſehr kleinen Portionen Aetzammoniakflüſſigkeit vermiſcht, ſo lange, als ein Niederſchlag entſteht, worauf die abermals filtrirte Flüſſigkeit zur Kryſtalliſation befördert wird. Das Ammoniak dient hier, wie oben, zur Ausſcheidung der metalliſchen Stoffe, wenn ſolche in der Auflöſung enthalten ſind, und ſoll die von *Berzelius* vorgeſchlagene, übrigens ſehr zweckmäſsige Reinigung des Chlorbaryums durch Glühen entbehrlich machen.

Die Bereitung des Chlorbaryums aus dem Schwerſpathe nach der zweiten Methode geſchieht auf folgende Art. Man vermengt 1 Th. höchſt fein gepulverte ſchwefelſaure Baryterde mit 2 Theilen gereinigter Potaſche und glüht das Gemenge in einem bedeckten heſſiſchen Schmelztiegel ſo ſtark, daſs die ganze Maſſe in dünnen feurigen Fluſs kommt. Man gieſst dann dieſelbe in ein eiſernes Gefäſs aus, pulveriſirt ſie nach dem Erkalten und kocht ſie in einem blanken eiſernen Keſſel ſo oft mit Waſſer aus, bis dieſes nichts mehr auflöſt und zuletzt ganz geſchmacklos bleibt. Der weiſse pulverige Rückſtand iſt kohlenſaure Baryterde, vermengt mit noch unzerſetztem Schwerſpath: man löſt dieſelbe in verdünnter reiner Salzſäure auf, die man nach und nach, zuletzt in ganz kleinen Portionen zuſetzt ſo lange, bis kein Aufbrauſen mehr erfolgt, filtrirt die Auflöſung von dem unzerſetzten Schwerſpath, welcher unaufgelöſt zurückbleibt, ab, verdunſtet dieſelbe bis

zur Trockne, glüht die Salzmaſſe ¼ oder ½ Stunde lang in einem offenen Tiegel, löſt das geglühte Salz wieder in deſtillirtem Waſſer auf, filtrirt und befördert die Auflöſung zur Kryſtalliſation.

Die dritte, vom Prof. *Drieſſen* angegebene und nachher von *Trommsdorff* und *Bucholz* (ſ. Almanach für Scheidekünſtler 1804. S. 130) verbeſſerte Methode, das Chlorbaryum zu bereiten, iſt für den gewandten Pharmaceuten die einfachſte: ſie beſteht darin, daſs man 2 Theile geſchlämmten Schwerſpath mit 1 Theil geſchmolzenem (alſo waſſerleerem) Chlorcalcium vermengt und das Gemenge in einem bedeckten heſſiſchen Schmelztiegel etwa ½ Stunde lang der Wirkung des Feuers eines gut ziehenden Windofens ausſetzt, wodurch der Schwerſpath in Chlorbaryum verwandelt wird. Um dieſes von dem gleichzeitig gebildeten ſchwefelſauren Kalk zu trennen, wird die geſchmolzene (feurig flieſsende) Maſſe in einen eiſernen Mörſer ausgegoſſen, nach dem Erkalten pulveriſirt und in 6 bis 8 Theile kochendes deſtillirtes Waſſer getragen. Man rührt die Miſchung einige Secunden lang ſtark um, und ſeiht dann die Flüſſigkeit, wenn die unaufgelöſten Theile ſich groſsentheils geſenkt haben, ſo ſchnell wie möglich durch ein mit Waſſer genäſstes leinenes Tuch, bringt auf dieſes auch den unaufgelöſten Rückſtand und übergieſst letzteren, um alles Chlorbaryum aufzulöſen, noch mit 2 Th. kochenden deſtillirten Waſſers. Die geſeihte Flüſſigkeit wird hierauf filtrirt und durch Abdampfen auf die oben angezeigte Art zur Kryſtalliſation befördert. Den Kryſtallen des nach dieſer Methode dargeſtellten Chlorbaryums hängt immer etwas Chlorcalcium und nicht ſelten auch Chlorſtrontium an, wovon man ſie am leichteſten dadurch befreien kann, daſs man ſie mit etwas höchſtrectificirtem Weingeiſt ſchüttelnd abſpült und dann auf Flieſspapier trocknet. — Die Trennung des bereits in Waſſer gelöſten Chlorbaryums von dem unaufgelöſten ſchwefelſauren Kalk muſs darum möglichſt ſchnell geſchehen, damit ſich beide Verbindungen nicht wieder einander zerlegen, was ſogleich geſchieht, wenn der ſchwefelſaure Kalk Kryſtallwaſſer anzieht. — Um dieſe gegenſeitige Zerlegung oder Wiederherſtellung des Schwerſpaths entfernt zu halten oder unmöglich zu machen, empfiehlt *Duflos* (ſ. *Trommsdorff's* Ta-

schenbuch für Scheidekünstler 1825), dem Gemenge von 2 Th. Schwerspath und 1 oder $1\frac{1}{2}$ Th. Chlorcalcium etwa $\frac{1}{8}$ seines Gewichts Kohlenpulver und eben so viel Eisenfeile zuzusetzen, das Ganze so lange zu glühen, bis die geschmolzene Masse ruhig, d. h. ohne Gasentwickelung fliefst, dieselbe dann auszugiefsen, zu pulverisiren und mit kochendem Wasser auszulaugen. Die Flüssigkeit soll man einige Tage lang der freien Luft aussetzen, damit der aufgelöste Kalk durch die Kohlensäure der Luft gefällt werde, sie hierauf filtriren und zur Krystallisation befördern. — Wir haben nicht Gelegenheit gehabt, dieses Verfahren zu prüfen, halten aber dasselbe, so wie jeden von *Duflos* gelieferten Beitrag zur Verbesserung pharmaceutisch - chemischer Operationen, für sehr praktisch und empfehlen es daher denen, welchen *Driesson's* Methode nicht ganz genügt.

Ist das auf irgend eine Art erhaltene Chlorbaryum nicht ganz frei von erzmetallischer Materie, z. B. von Eisen, Kupfer u. s. w., so bringe man es in einem Tiegel in glühenden Flufs und lasse es hierauf nochmals krystallisiren.

Erklärung. Im ersten Prozesse wird die schwefelsaure Baryterde durch die Kohle und das Harz desoxydirt und in Schwefelbaryum verwandelt. Kommt dieses mit Salzsäure in Berührung, so vertauschen beide Verbindungen ihre Bestandtheile so, dafs Chlorbaryum und Hydrothionsäure gebildet werden (denn $BaS + ClH = BaCl + SH$).

Im zweiten Prozesse verbindet sich die Schwefelsäure des Schwerspathes mit dem Kali der Potasche zu schwefelsaurem Kali und die Baryterde des erstern mit der Kohlensäure der letztern zu kohlensaurer Baryterde. Wird diese mit Salzsäure behandelt, so treten die Bestandtheile der Baryterde und der Säure mit einander zu Wasser und Chlorbaryum zusammen und die Kohlensäure, welche vom Chlorbaryum nicht gebunden wird, entweicht gasförmig.

Im dritten Prozesse wird das Chlor des Chlorcalciums von dem Baryum der schwefelsauren Baryterde, der Sauerstoff und die Schwefelsäure der letztern aber von dem Calcium des erstern angezogen, so dafs Chlorbaryum und schwefelsaurer Kalk gebildet werden. Beide Verbindungen zersetzen sich einander, wenn sie bei *niederer* Temperatur lange mit Wasser in Berührung bleiben, weil damit die Bedingung zur Befriedigung der Tendenz des Baryums, sich vorzugsweise mit solchen Stoffen zu verbinden, welche mit ihm unauflösliche Verbindungen bilden, gegeben ist. Kommt zu dem Gemenge von Schwerspath und Chlorcalcium noch

Kohle und Eiſen, ſo wird der beim Glühen dieſes Gemenges gebildete ſchwefelſaure Kalk durch die Reaction der Kohle in Schwefelcalcium, die Kohle in Kohlenſäure und dieſe durch das Eiſen in Kohlenoxyd verwandelt; das durch die Kohlenſäure oxydirte Eiſen zerſetzt das Schwefelcalcium, entläſst nämlich an das Calcium deſſelben ſeinen Sauerſtoff und zieht dafür den Schwefel an, wodurch Kalk und Schwefeleiſen gebildet werden. Ein Theil des erſtern löſt ſich mit dem Chlorbaryum in Waſſer auf und letzteres, das Schwefeleiſen, bleibt mit dem übrigen Kalk als eine in Waſſer unauflösliche Verbindung zurück.

Eigenſchaften. Das Chlorbaryum kryſtalliſirt beim langſamen Abkühlen ſeiner Auflöſung in farbloſen, durchſichtigen, geſchobenen 4ſeitigen Tafeln, oft mit abgeſtumpften Ecken, beim ſchnellen Verdunſten und Erkalten aber in weiſsen Blättern oder kleinen ſchuppigen Kryſtallen (von 2,825 ſpec. Gewichte). Es iſt luftbeſtändig, verliert beim Erhitzen ſein Kryſtallwaſſer, ohne eine Zerſetzung zu erleiden und ſchmilzt in der Rothglühhitze. Es ſchmeckt unangenehm bitter und ſcharfſalzig und wirkt, wie alle in Waſſer oder im Magenſafte auflösliche Barytſalze, giftig. Es iſt in Waſſer leicht löslich. 100 Th. deſſelben nehmen bei + 15° Celſ. 43,5 und beim Siedpuncte 78 Theile kryſtalliſirtes Chlorbaryum auf. Im Weingeiſt löſt es ſich nur ſchwer und im abſoluten Alkohol faſt gar nicht auf. Es beſteht aus gleichen Atomen Chlor und Baryum, hat alſo die Formel BaCl und die Zahl 104. Im kryſtalliſirten Zuſtande enthält es 2 Atomen Waſſer (iſt mithin $BaCl + 2\,HO = 122$).

Prüfung. Wenn das Chlorbaryum die hier angeführten Eigenſchaften beſitzt und ſeine Auflöſung in deſtillirtem Waſſer weder von Hydrothionwaſſer oder von Eiſencyankalium-Auflöſung gefärbt, noch von Ammoniakflüſſigkeit getrübt wird und beim Zerſetzen mit überſchüſſiger reiner Schwefelſäure eine Flüſſigkeit zurückläſst, die nach dem Filtriren ſich in der Hitze vollſtändig verflüchtigt, ohne einen ſalzigen Rückſtand zu laſſen; ſo iſt es als rein zu betrachten.

Anwendung. Der Chlorbaryum wird als Arzneimittel innerlich und in der prüfenden Chemie als ein ſehr empfindliches Reagens für Schwefelſäure und ſchwefelſaure Salze, womit es einen in allen Säuren unauflöslichen weiſsen Niederſchlag, ſchwefelſaure Baryterde, bildet, angewendet.

IV. Chlor und Calcium.

Chlorcalcium. *Chloretum Calcii.*

Synonyme. Salzſaurer Kalk (*Calx muriatica*, *Calcaria muriatica*), hydrochlorſaurer Kalk, fixer Salmiak (*Sal ammoniacum fixum*).

Geſchichte und Vorkommen. Das Chlorcalcium war, nach *Bergmann* (ſ. deſſen Abhdlg: *de primordiis chemiae*, in ſ. *Opusc. phyſ. chemic.*), ſchon im 15ten Jahrhunderte bekannt, aber ſeine Beſtandtheile und die Verhältniſſe derſelben wurden erſt im 18ten Jahrhunderte von *Neumann*, *Bergmann*, *Kirwan* und *Wenzel* (ſ. deſſen Lehre von der Verwandtſchaft der Körper, Dresden 1777) erforſcht und erſtere in der neuſten Zeit als Chlor und Calcium erkannt. Dieſes Salz findet ſich im Meerwaſſer und in manchem Mineralwaſſer, und wird als ein Nebenprodukt bei der Zerſetzung des Salmiaks durch Kalk erhalten.

Darſtellung. Das zum mediciniſchen Gebrauche beſtimmte Chlorcalcium wird am zweckmäſsigſten auf die Art bereitet, daſs man *gut ausgekochte* und *gereinigte Auſterſchalen* in *reiner Salzſäure* auflöſt, die neutrale Auflöſung filtrirt und dann in einem gläſernen oder porzellanenen Gefäſse bis zur ſtaubigen Trockne verdampft. Das trockne Salz wird, während es noch heiſs iſt, in eine trockne Glasflaſche mit enger Mündung geſchüttet und in derſelben gut (luftdicht) verſchloſſen aufbewahrt. Will man es chemiſch rein haben, ſo löſe man es in rectificirtem Weingeiſt auf, filtrire die Auflöſung und dampfe dieſelbe abermals zur Trockne ab. Das trockne Salz enthält noch Waſſer, wovon es nur durch glühendes Schmelzen in einem Platin - oder Porzellantiegel befreit werden kann.

Das zum pharmaceutiſch-chemiſchen Gebrauche, z. B. zum Entwäſſern des Alkohols, des Aethers u. ſ. w. beſtimmte Chlorcalcium erhält man als Nebenprodukt bei der Bereitung der Ammoniakflüſſigkeit und auch bei der Darſtellung des kohlenſauren Ammoniaks aus Salmiak und Kreide. Der Rückſtand von der letzten Operation beſteht aus phosgenſaurem Kalk (ſ. Phosgenſäure S. 299). Derſelbe zerfällt, wenn er mit Waſſer in Berührung kommt, in kohlenſauren Kalk und Chlorcalcium und liefert dieſes am reinſten, reiner, als es aus dem Rückſtande von der Bereitung

des Aetzammoniaks, der aus Aetzkalk und Chlorcalcium befteht, erhalten werden kann. Man übergiefse den einen oder andern diefer Rückftände mit der 6 - bis 8fachen Gewichtsmenge kalten Waffers und laffe das Ganze, unter öfterem Umrühren, 24 bis 48 Stunden lang ftehen. Man filtrire dann die Flüffigkeit, welche jetzt eine Auflöfung von Chlorcalcium in Waffer darftellt, durch Druckpapier, fättige diefelbe, wenn fie bafifch reagirt, mit gemeiner Salzfäure, oder fetze fie fo lange der Luft aus, bis ihr Ueberfchufs an Kalkerde durch die Kohlenfäure ausgefchieden worden ift, dampfe fie hierauf in einem irdenen Gefäfse zur Trockne ab und erhitze das trockne Salz in einem Schmelztiegel fo lange und ftark, bis es in feurigen Flufs kommt und ruhig fliefst. Man giefse es dann in einen eifernen Mörfer aus, pulverifire die erftarrte, aber noch warme Salzmaffe, und bewahre fie in gut verftopften Glasflafchen an einem trocknen Orte auf.

Erklärung. Die Subftanz der Aufterfchalen befteht aus kohlenfaurem Kalk. Diefer verhält fich gegen die Salzfäure, wie die kohlenfaure Baryterde, d. h. er bildet mit derfelben Chlorcalcium und Waffer und entläfst dabei braufend feine Kohlenfäure.

Eigenfchaften. Das officinelle, blofs bis zur Trockne abgedampfte, Chlorcalcium erfcheint als ein weifses, an der Luft fchnell zerfliefsendes, in Waffer und Alkohol leicht lösliches Pulver, welches in der Rothglühhitze anfangs fchäumend fchmilzt und dabei Waffer ausgiebt. Das völlig wafferleere, glühend gefchmolzene Chlorcalcium ift eine weifse, durchfcheinende, harte Maffe von ftrahlig - kryftallinifchem Gefüge, die in der Rothglühhitze ebenfalls fchmilzt, aber ruhig fliefst, weil fie kein Waffer ausgiebt; übrigens zieht es auch aus der Luft fchnell Feuchtigkeit an, zerfliefst und löft fich in Waffer und Alkohol faft in allen Verhältniffen auf, wobei fehr viel Wärme erregt wird. Es kryftallifirt aus feiner concentrirten (fyrupsdicken) wäfferigen Auflöfung in durchfichtigen 6feitigen Prismen mit fcharf zulaufenden Endfpitzen: diefe Kryftalle beftehen aus 1 Atom Chlorcalcium und 6 Atomen Waffer: fie zerfliefsen an der Luft und bringen mit Eis oder Schnee gemengt einen fehr hohen Kältegrad hervor. Die Auflöfung des Chlorcalciums fchmeckt fcharffalzig

und bitter. Wird dieselbe mit Kalkhydrat gekocht und die Flüssigkeit kochendheiss filtrirt, so erhält man beim langsamen Erkalten dreifach basisches Chlorcalcium in langen, schmalen, platten und dünnen Krystallen, welche aus 1 Atom Chlorcalcium, 3 Atomen Kalk und 15 Atomen Wasser oder aus (CaCl + 6 HO) + 3 (CaO + 3 HO) bestehen. Dieses Salz wird von Wasser und Alkohol zersetzt und giebt, wenn es entwässert und geglüht wird, eine Masse, die beim Reiben im Dunkeln leuchtet und sonst *Homberg's Phosphor* genannt wurde.

Prüfung. Das zum medicinischen Gebrauche bestimmte Chlorcalcium muss schön weiss seyn, sich in Wasser und Weingeist leicht und vollständig auflösen; darf beim Erhitzen seiner Auflösung mit Kalkhydrat kein Ammoniak ausgeben, und weder von Ammoniakflüssigkeit getrübt oder gefällt, noch vom Hydrothionwasser gefärbt werden.

Anwendung. Das Chlorcalcium wird als Arzneimittel innerlich gegeben und in der Pharmacie zum Entwässern des Weingeistes und zur Reinigung des Aethers angewendet. Der Chemiker benutzt es als Reagens für Oxalsäure und zum Austrocknen der Gasarten. Der rationelle Landwirth wendet die mit vielem Wasser verdünnte Auflösung dieses Salzes an, um unfruchtbaren trocknen Boden zu verbessern und demselben die Eigenschaft zu geben, dass er auch bei lang anhaltender trockner und heisser Witterung stets hygroscopisch bleibt.

V. Chlor und Magnesium.

Chlormagnesium. *Chloretum Magnesii.*

Synonyme. Chlormagnium, wasserleere salzsaure Magnesia (*Magnesia muriatica*) salzsaure Bitter- oder Talkerde.

Vorkommen und Bildung. Das Chlormagnium findet sich im Meerwasser, in der Mutterlauge der Salzsoolen und in vielen Mineralwässern. Man erhält es auf nassem Wege durch Auflösen der reinen oder kohlensauren Magnesia in Salzsäure. Die Auflösung krystallisirt beim Abdampfen in Nadeln, welche an der Luft zerfliessen und ausgezeichnet bittersalzig schmecken. Wird die Auflösung bis zur Trockne abgedampft, so entlässt sie Salzsäure, und wird der trockne Rückstand geglüht, so zerfällt derselbe ganz in Salzsäure und Magnesia — eine Eigenschaft, die man benutzt, um aus der Mutterlauge der Salzsoole Salzsäure und Magnesia darzustellen. Das Chlormagnesium kann nur auf pyrochemischen Wege erhalten werden, und zwar 1) nach *Gay-Lussac*, wenn man Chlor- oder Chlorwasserstoffgas über glühende Magnesia leitet, wobei sich im ersten Falle Sauerstoffgas, im zweiten aber Wasser entwickelt, und 2) nach *Döbereiner*, wenn 1 Atom Magnesia in Salzsäure aufgelöst,

die Auflöſung mit 1 Atom Salmiak vermiſcht, zur Trockne abgedampft und der trockne Rückſtand, welcher ein Doppelſalz ($MgCl + H^4NCl$) iſt, ſo lange geglüht wird, bis er keine Dämpfe von Salmiak mehr ausſendet und ruhig flieſst. Das auf dieſe Art gebildete Chlormagneſium ſtellt eine weiſse kryſtalliniſche Maſſe dar, die aus glänzenden Blättchen zu beſtehen ſcheint, an der Luft ſchnell Feuchtigkeit anzieht und ſich in Waſſer und Weingeiſt mit Wärmeentwickelung auflöſt. — Das Chlormagneſium iſt noch nicht officinell, verdient aber gewiſs recht ſehr, daſs es als Arzneimittel geprüft und angewendet werde.

VI. Chlor und Alumium.

Chloralumium. *Chloretum Alumii.*

Synonyme. Salzſaure Alaun- oder Thonerde (*Alumia muriatica*).

Darſtellung. Man erhält Chloralumium 1) als Hydrat durch Auflöſen der nicht geglühten Thonerde in Salzſäure und 2) rein, wenn trocknes Chlor über glühende, mit fein zertheilter Kohle vermiſchte, Thonerde geleitet wird. Es tritt, im letzten Fall als Dampf, begleitet von Kohlenoxydgas, auf, welcher ſich in der Kälte zu einer ſaliniſchen Maſſe verdichtet ($2\,AlO + C + 2\,Cl = 2\,AlCl + CO^2$). Noch nicht officinell.

VII. Chlor und Eiſen.

a) Eiſenchlorür. *Chloretum Ferri.*

Synonyme. Salzſaures Eiſen (*Ferrum muriaticum*), ſalzſaures Eiſenoxydul (*Ferrum muriaticum oxydulatum*), einfach Chloreiſen, Chloreiſen im Minimum.

Geſchichte und Bildung. Das Eiſenchlorür wurde, in ſeinem reinen Zuſtande, zuerſt von dem Herzoge *D'Ayen* (ſ. *Maquer's* chemiſch. Wörterb. Leipzig 1789. Th. 2. S. 105. ff.) dargeſtellt. *John Davy* (ſ. *Schweigger's* Journ. Bd. 10. S. 326.) unterſuchte daſſelbe, beſtimmte aber das Verhältniſs ſeiner Beſtandtheile nicht ganz richtig. Es wird gebildet, 1) wenn über glühendes Eiſen trockenes Salzſäuregas geleitet wird, und 2) wenn eine friſch bereitete Auflöſung von Eiſen in Salzſäure bis zur Trockne abgedampft und das trockne Salz in einem vor dem Zutritte der Luft geſchützten Raume (am beſten in einer mit Waſſerſtoffgas gefüllten Retorte) bis zum glühenden Schmelzen erhitzt wird.

Darſtellung. Das Eiſenchlorür wird nach der preuſs. Pharmacopöe auf folgende Art bereitet. Eine beliebige Menge reines Eiſen in Stückchen (z. B. Nägel) übergieſst man in einem hinreichend weiten Glaskolben mit ſo viel reiner Salzſäure, daſs nach der Auflöſung, die gegen das Ende durch Wärme

unterſtützt werden muſs, ein Theil des Eiſens unaufgelöſt bleibt. Es entwickelt ſich dabei Waſſerſtoffgas ſo lange, bis die Salzſäure (oder vielmehr das Chlor derſelben) mit Eiſen geſättigt iſt: man hüte ſich, der Mündung des Kolbens einen brennenden Körper zu nähern, wodurch das Waſſerſtoffgas ſich entzünden und eine Exploſion veranlaſſen würde. Wenn ſich bei fortgeſetztem Erwärmen kein Gas mehr entwickelt, ſo wird die Auflöſung noch warm filtrirt und ſogleich (damit ſie nicht Sauerſtoff aus der Luft anziehe) in einer Porzellanſchale bis zur Trockne verdampft. Die rückſtändige grünlichweiſse Salzmaſſe wird, während ſie noch warm iſt, in mehrere kleine Gläſer, die man ganz damit anfüllt, gegeben und in denſelben gut verſchloſſen aufbewahrt.

Erklärung. Das Eiſen zieht das Chlor der Salzſäure an und ſtöſst den Waſſerſtoff derſelben ab, welcher gasförmig auftritt und dadurch ein Aufbrauſen der Flüſſigkeit veranlaſst; das gebildete Eiſenchlorür iſt leicht löslich, löſt ſich daher in dem Waſſer der Säure auf und bildet damit eine meergrünliche Flüſſigkeit, aus welcher durch Verdampfen bis zur Trockne einfaches Eiſenchlorür-Hydrat erhalten wird. Bei der Bereitung der Hydrothionſäure aus Schwefeleiſen und Salzſäure wird das Eiſenchlorür als Nebenprodukt gewonnen. 1 Th. Eiſen fordert zu ſeiner Auflöſung ungefähr 5 Th. Salzſäure von 1,125 ſpec. Gew.: man kann daher 2 Th. Eiſen mit 5 Theilen der officinellen concentrirten Salzſäure in Berührung ſetzen, wenn man erſteres, der Vorſchrift gemäſs, im Ueberſchuſs anwenden will. Dieſer Ueberſchuſs dient 1) zur Beſchleunigung der Sättigung der Salzſäure mit Eiſen und 2) zur Fällung des etwa in letzterm vorhanden geweſenen und mit in die Auflöſung übergegangenen Kupfers.

Eigenſchaften. Das reine, durch glühendes Schmelzen total entwäſſerte, Eiſenchlorür iſt eine weiſsgraue, metalliſchglänzende, aus kleinen weiſsen und glänzenden Blättchen beſtehende Maſſe, welche in der Rothglühhitze ſchmilzt ohne ſich zu verflüchtigen. Es löſt ſich leicht in Waſſer und bildet mit 1 Atom deſſelben verbunden eine grünlich weiſse pulverige Subſtanz — das officinelle Eiſenchlorür —; ſeine concentrirte Auflöſung ſchieſst beim Abkühlen in ſchönen, hellgrünen Kryſtallen an, welche aus 1 Atom Eiſenchlorür und 5 Atomen Waſſer beſtehen. Dieſe Kryſtalle zerfließen an der Luft und ſind daher ſehr leicht löslich in Waſſer. An der Luft zieht ſowohl das trockne Salz, als auch die Auflöſung deſſelben ſehr ſchnell Sauerſtoff an, wodurch Eiſenoxyd

gebildet und ausgeſchieden wird. Beim ſtarken Glühen unter dem Zutritte der Luft, verwandelt es ſich in Eiſenchlorid und Eiſenoxyd. Es beſteht aus gleichen Atomen Chlor und Eiſen, ſeine chemiſche Formel und Zahl iſt alſo FeCl = 62,52.

Eine Auflöſung von 1 Theil des officinellen Eiſenchlorürs in 7 Theilen rectificirtem Weingeiſt iſt officinell und bekannt unter dem Namen: *Tinctura ferri muriatici oxydulati.* Dieſe Flüſſigkeit muſs in kleinen, vollgefüllten und luftdicht verſchloſſenen Gläſern aufbewahrt werden, wenn ſie nicht durch den Sauerſtoff der Luft, der vom Weingeiſt in gröſserer Menge, als vom Waſſer abſorbirt wird, zerſetzt werden ſoll.

Prüfung. Bei der Prüfung dieſes Präparats hat man, wie bei den Eiſenoxyden und dem Eiſenvitriol, auf Zink und Kupfer anzufragen.

b) Eiſenchlorid. *Sesquichloretum Ferri.*

Synonyme. Salzſaures Eiſenoxyd (*Ferrum muriaticum oxydatum*), anderhalb-Chloreiſen, Eiſenblumen, Eiſenſublimat, *Subbichloretum Ferri.*

Geſchichte und Bildung. Das Eiſenchlorid gehört zu den ſchon ſeit langer Zeit bekannten Verbindungen und iſt wahrſcheinlich zuerſt von *Baſil. Valentinus* dargeſtellt worden. *Boerhaave* (ſ. deſſen *Elementa Chemiae T. 2. p. 448*) kannte es genau und nannte das ſublimirte Salz *flos ferri*, das aufgelöſte oder an der Luft zerfloſſene aber *Oleum ferri per deliquium.* Die wahre Zuſammenſetzung dieſes Salzes wurde zuerſt von *Humphry* und *John Davy* ausgemittelt.

Das Eiſenchlorid wird gebildet, 1) wenn metalliſches Eiſen oder Eiſenchlorür in Chlorgas erhitzt wird; 2) wenn Eiſenoxyd in Salzſäure aufgelöſt, oder 3) eine Auflöſung von Eiſenchlorür in der Siedhitze mit Königswaſſer behandelt wird, und 4) wenn waſſerleeres Eiſenchlorür unter dem Zutritte der Luft oder in Berührung mit Sauerſtoffgas ſtark erhitzt wird.

Darſtellung. Die eleganteſte und einfachſte Methode, das Eiſenchlorid darzuſtellen, beſteht darin, daſs man einige Unzen Eiſendrath, in Stücken von 2 bis 3 Zoll Länge, in einem trocknen Kolben mit langem Halſe ſchwach — etwa bis zu + 120° Celſ. erhitzt und dann durch eine Röhre trocknes (über Chlorcalcium geleitetes) Chlorgas auf das erhitzte Eiſen ſtrömen läſst. In dem Augenblicke, wo beide Stoffe mit einander in Berührung kommen, verbinden ſie ſich, und zwar mit ſolcher Energie, daſs die-

jenigen Theile des Eisendrahts, welche dem Strome des Chlorgases unmittelbar ausgesetzt sind, glühend werden. Das Produkt dieser Verbindung, das Eisenchlorid, tritt dampfförmig auf, verdichtet sich aber schnell zu kleinen krystallinischen, mit den Farben des Regenbogens spielenden Blättchen, welche sich im ganzen Kugelraum des Kolbens auf- und absteigend bewegen und sich nach und nach an den höhern kältern Theil desselben zu einer lockern, stahlgrünglänzenden Masse anlegen. Diese Masse (sonst *flores* oder *Sublimatum ferri* genannt) ist das reinste Eisenchlorid, von welchem auf diese Art in kurzer Zeit eine sehr grofse Menge dargestellt werden kann. Ehemals bereitete man dieses Salz auf die Art, dafs man möglichst entwässertes Eisenchlorür unter dem Zutritte der Luft, d. h. in einer sehr geräumigen und offenen Retorte anfangs gelinde, nach und nach aber immer stärker, und zuletzt, wenn das Salz weder Wasser, noch Säure mehr ausgab, bis zum schwachen Glühen erhitzte und diese Glühhitze so lange unterhielt, bis kein Eisenchlorid mehr sublimirte.

Jetzt bereitet man das zum pharmaceutisch-chemischen Gebrauche bestimmte Eisenchlorid auf nassem Wege. Nach der neuen preufs. Pharmacopöe wird rothes Eisenoxyd mit der 4fachen Gewichtsmenge reiner Salzsäure (von 1,125 spec. Gew.) in einem Glaskolben 2 Stunden lang gekocht, dann die Flüssigkeit filtrirt und im Dampfbade verdunstet, bis das spec. Gew. derselben = 1,495 bis 1,505 ist. Die so weit concentrirte Flüssigkeit wird in mit Glasstöpseln verschlossenen Gläsern unter dem Namen: *Liquor ferri muriatici oxydati* aufbewahrt. — Man erhält dasselbe Präparat, wenn man metallisches Eisen in Salzsäure auflöst, die Auflösung noch mit halb so viel Salzsäure vermischt, als sie bereits enthält, sie hierauf in einem sehr geräumigen Glaskolben bis zum Sieden erhitzt und ihr dann in kleinen Portionen mäfsig starke Salpetersäure zusetzt, so lange Aufbrausen entsteht und Salpetergas (oder rother Dampf) entwickelt wird. Bei dieser Behandlung der Eisenauflösung mit Salpetersäure tritt ein Moment ein, wo die Reaction so stürmisch wird, dafs die Flüssigkeit fast plötzlich heftig aufschäumt und oft grofsentheils aus dem, selbst sehr geräumigen, Kolben überläuft. Man halte daher bei dieser Arbeit eine Porzellanschale

bereit, und fange darin die überſteigende Flüſſigkeit auf. Hat dieſelbe eine hellbraunrothe Farbe und wird ſie von *rothem* Eiſencyankalium nicht mehr blau gefällt, ſo iſt alles in ihr enthaltene Eiſen mit dem Maximum von Chlor verbunden, und ſie kann nun entweder bis zu der vorgeſchriebenen Dichtigkeit, oder auch, jedoch nur bei ſehr gelinder Wärme, ſo weit abgedunſtet werden, daſs ſie beim Erkalten zu einer ſtarren Maſſe gerinnt. — Bei zu ſtarker Erhitzung der concentrirten Eiſenchloridauflöſung wird Waſſer zerſetzt: es bildet ſich dann Salzſäure, welche entweicht, und Eiſenoxyd, welches mit etwas Eiſenchlorid zu einem baſiſchen Salze verbunden ſich beim Auflöſen der Maſſe in Waſſer als eine braune pulverige Materie ausſcheidet. Durch Zuſatz von etwas concentrirter Salzſäure kann dieſes baſiſche Salz zerſetzt und wieder in Eiſenchlorid verwandelt werden. — Das einfachſte Verfahren, das Eiſenchlorür auf hydrochemiſchem Wege in Chlorid zu verwandeln, beſteht (nach *Döbereiner*) darin, daſs man in eine Auflöſung der erſtern ſo lange Chlorgas ſtrömen läſst, bis von dieſem nichts mehr abſorbirt wird. 2 Atome Chlorür nehmen 1 Atom Chlor auf und bilden damit 3 Atome Chlorid oder $FeCl^3$, d. h. eine Verbindung von 1 Doppelatom Eiſen und 3 Atomen Chlor.

Erklärung. Das Eiſen hat ein Beſtreben, ſich mit jeder aciden Materie in Maximo zu verbinden: wird es daher in einer Atmoſphäre von Chlor erhitzt, ſo verbindet es ſich mit dieſem bis zur Sättigung. Eiſenchlorür nimmt darum ſowohl auf trockenem, als auch auf naſſem Wege noch halb ſo viel Chlor auf, als es bereits enthält. Werden 2 Atome deſſelben mit 1 Atom Salzſäure vermiſcht und wird das ſaure Gemiſch hierauf mit Salpeterſäure behandelt, ſo wird die Salzſäure durch den Sauerſtoff der letztern entwaſſerſtofft und dadurch in Chlor verwandelt, welches ſich im Augenblicke ſeines Freiwerdens mit dem Chlorür zu Chlorid verbindet, während die partiell desoxydirte (oder zu Salpetergas reducirte) Salpeterſäure gasförmig entweicht und mit dem Sauerſtoff der Luft rothe Dämpfe von ſalpetriger Säure bildet. — Eiſenoxyd und Salzſäure zerſetzen ſich gegenſeitig und gleichen ſich mit einander zu Waſſer und Eiſenchlorid aus, wenn ſie bei einer Temperatur auf einander wirken, welche die des kochenden Waſſers nicht ſehr überſteigt: bei einer höhern Temperatur reagiren ſie wegen der durch die Hitze geſteigerten Affinität des Eiſens zum Sauerſtoff nur ſchwach auf einander, und aus dieſem Grunde zerſetzt ſtark erhitztes Eiſenchlorid das Waſſer, wodurch erſteres in Salzſäure und Eiſenoxyd verwandelt wird. — Beim Erhitzen

des Eisenchlorürs in atmosphärischer Luft tritt ein Aequivalent Sauerstoff an die Stelle des zur Bildung des Chlorids fehlenden Chlors und das Chlorür verwandelt sich in Chlorid und Oxyd. Ersteres ist flüchtig, letzteres aber feuerbeständig und beide Verbindungen werden daher durch die Thätigkeit der Wärme getrennt.

Eigenschaften. Das reine Eisenchlorid erscheint in einzelnen Blättchen buntfarbig, in Masse aber stahlgrün oder auch roth. Es ist flüchtig und leicht sublimirbar. An der Luft zerfliefst es schnell, löst sich daher überaus leicht (und mit Wärmeentwickelung) in Wasser zu einer braunrothen oder orangefarbenen Flüssigkeit auf, die äufserst herb und zusammenziehend schmeckt. Diese Auflösung verhält sich gegen Schwefelblausäure, Eisenblausäure u. s. w. wie ein Eisenoxydsalz und wird, wenn sie frei von Eisenchlorür ist, von der rothen Eisenblausäure nicht verändert. Von der Hydrothionsäure wird sie zu Eisenchlorür und Salzsäure reducirt, wobei Schwefel niederfällt.

Eisenhaltiger Aetherweingeist.

Das Eisenchlorid ist auch in Weingeist und Aether leicht löslich. Eine Auflösung desselben in diesen 2 Flüssigkeiten ist officinell und bekannt unter den Namen: *Spiritus sulphurico-aethereus ferruginosus s. martiatus*, *Besiuscheff's Nerventinktur* (*Tinctura nervina Besiuscheffii*), *Lamotte's Goldtropfen* (*Tinctura aurea de Lamotte*), *Liquor anodynus martialis Klaprothii.* Sie ist ein sehr geschätztes Arzneimittel und wird nach der neuen preufs. Pharmacopöe auf folgende Art bereitet. Man nimmt 1 Theil Eisenchlorid-Auflösung (*Liquor ferri muriatici oxydati*) von 1,495 oder 1,505 spec. Gewichte und 2 Theile Schwefeläther und schüttelt beide Flüssigkeiten mit einander in einem verschlossenen Glase eine Viertelstunde lang. Der Aether nimmt einen Theil des Eisenchlorids auf und wird goldgelb. Man scheidet ihn dann von der unten stehenden wässerigen Flüssigkeit ab, vermischt ihn mit dem Doppelten seines Gewichts (also mit 4 Theilen) alkoholisirten Weingeistes und setzt die Mischung in länglichen, gut verschlossenen Gläsern den Sonnenstrahlen aus, bis alle Farbe verschwunden ist, worauf sie an einem der Sonne ausgesetzten Orte zum Gebrauche aufbewahrt wird. Diese Flüssigkeit (von 0,83 bis 0,84 spec. Gewichte) ist, frisch bereitet, farblos, wird aber im Schatten wieder

goldgelb, riecht wie Aetherweingeist und schmeckt stark nach Eisen. Er besteht aus Eisenchlorür, Chloräther, Alkohol und Aether.

Erklärung. Wenn das in Aether gelöste Eisenchlorid dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, so entläßst es ⅓ seines Chlors an den Doppelt-Kohlenwasserstoff des Aethers, wodurch Eisenchlorür und etwas Chloräther gebildet werden. Beide Verbindungen bleiben in dem übrigen Aether aufgelöst und bilden damit eine farblose Flüssigkeit — ätherische Eisenchlorürauflösung — die im Schatten wieder gelb wird. Eine Auflösung von Eisenchlorür oder Eisenchlorid in Chlorätherweingeist möchte dem obigen Präparate vorzuziehen seyn.

Prüfung. Das Eisenchlorid muss sich in Wasser und Weingeist vollständig auflösen, und die Auflösung darf von der rothen Eisenblausäure nicht gefällt werden. — Der eisenhaltige Aetherweingeist soll mit aufgelösten Alkalien nicht einen gelbbraunen, sondern einen grünen oder blaugrünen Niederschlag geben.

VIII. Chlor und Mangan, Zink u. s. w.

Die Verbindungen des Chlors mit Mangan, Zink, Kadmium, Zinn und Kupfer sind nicht officinell.

Man erhält Chlorzink (salzsaures Zink), Chlorzinn (salzsaures Zinn) und Chlorkadmium (salzsaures Kadmium), wenn man Zink, Zinn (im gefeilten oder granulirten Zustande) und Kadmium in Salzsäure auflöst und die Auflösungen zur Krystallisation oder bis zur Trockne abdampst. — Eine Verbindung von 1 Atom Zinn mit 2 Atomen Chlor (*Bichloretum Stanni*), bekannt unter dem Namen *Libav's rauchender Geist* (*Spiritus fumans Libavii*) entsteht, wenn Zinn in trockenem Chlorgas verbrannt oder wenn 1 Theil fein gefeiltes Zinn mit 4 Theilen Quecksilberchlorid (ätzendem Sublimat) vermengt und das Gemenge in einer mit Vorlage versehenen Glasretorte bei gelinder Wärme destillirt wird: das dadurch gebildete Zinnchlorid geht als eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit über. — Das Chlormangan (salzsaures Manganoxydul) erhält man als Nebenprodukt bei der Darstellung des Chlors (s. S. 21 und Erklärung S. 22). Das Chlorkupfer (salzsaures Kupferoxyd) kann durch Auflösen des metallischen Kupfers in Königswasser oder des Kupferoxyds in Salzsäure und nachheriges Verdunsten der Auflösung bis zur Trockne erhalten werden. Das Resultat ist *Bichloretum Cupri.* Wird dieses stark erhitzt, so entwickelt sich Chlor und es bleibt zuletzt eine schmelzbare, im Aeussern dem Harze ähnliche Masse zurück, welche Kupferchlorür (*Boyle's Resina Cupri*) ist.

Zinn und Kadmium lösen sich in Salzsäure nur langsam auf, aber man kann nach *Döbereiner* (s. *Schweigger's* Journ. Bd. 6. S. 211) den Prozess beschleunigen dadurch, dass man das aufzulösende Metall mit Platin, Silber oder Kupfer in Berührung setzt, wodurch eine elektrische Kette gebildet,

das aufzulöfende Metall pofitiv elektrifch gemacht und feine Affinität zum Chlor der Salzfäure im hohen Grade gefteigert wird. Das andere, in Salzfäure unauflösliche, Metall wird dabei fo negativ elektrifch, dafs auf feiner ganzen Oberfläche Wafferftoffgas entwickelt, zuletzt fogar eine kleine Menge des bereits aufgelöften Metalls reducirt und die Oberfläche des negativ-elektrifchen Metalls damit überzogen wird.

IX. Chlor und Antimon.

a) Antimonchlorid. *Chloretum Stibii.*

Synonyme. Salzfaures Antimon- oder Spiefsglanzoxyd (*Antimonium f. Stibium muriaticum*), Spiefsglanzbutter (*Butyrum antimonii*), Spiefsglanzöl (*Oleum antimonii.*)

Gefchichte. Es giebt 3 Verbindungen des Chlors mit Antimon, welche in ihrer Zufammenfetzung den 3 Oxyden diefes Metalles entfprechen: es ift aber nur eine derfelben officinell und zwar diejenige, welche in ihrer Zufammenfetzung dem Oxyde (SbO^3) proportional ift. Diefe eine, feit dem 15ten Jahrhundert unter dem Namen: *Spiefsglanzbutter*, bekannte Verbindung wurde von *Baf. Valentinus* entdeckt, von *Humphry Davy* als ein Chlormetall erkannt und von *John Davy* analyfirt. *Baf. Valentinus* ftellte fie fowohl durch Deftillation des Schwefelantimons mit Queckfilberchlorid, als auch durch Auflöfen des Spiefsglanzglafes (f. S. 168) in Salzfäure dar. Auf dem erften Wege erhält man reines Antimonchlorid, auf dem zweiten aber ein Doppelchlorid, d. h. eine Verbindung von Antimonchlorid und Salzfäure.

Darftellung. Um reines Antimonchlorid zu gewinnen, vermenge man 12 Theile feingepulvertes Schwefelantimon mit 27 Theilen gepulvertem Queckfilberchlorid (Sublimat), gebe das Gemenge in eine trockne weithalfige Retorte, lege eine kleine trockne Vorlage an und unterwerfe daffelbe bei gelindem Feuer der Deftillation. Schon bei gelinder Hitze taufchen die mit einander in Berührung gefetzten Verbindungen ihre Beftandtheile aus: es entfteht Antimonchlorid, welches dampfförmig übergeht, und Schwefelqueckfilber, welches in der Retorte zurückbleibt. Erfteres verdichtet fich grofsentheils im Halfe der Retorte zu einer ftarren Maffe, die aber leicht fchmelzbar ift und beim Erwärmen des Retortenhalfes durch einige untergelegte brennende Kohlen fchmilzt und in die Vorlage abfliefst.

Ein minder einfaches Verfahren, das Antimonchlorid zu bereiten, befteht nach *Berzelius* darin, dafs man Antimon oder deffen Oxyd in (concentrirter) Schwefelfäure auflöft, die Auflöfung zu einer

trocknen Maſſe abdampft, dieſe mit dem Doppelten ihres Gewichts Kochſalz vermengt und das Gemenge in einer Retorte deſtillirt ſo lange, bis bei ſtarkem Feuer nichts mehr übergeht. Hier bleibt als Rückſtand ſchwefelſaures Natron, welches jedoch nicht als ſolches benutzt werden darf, weil es noch Antimonſalz enthalten kann. Uebrigens iſt die vorgeſchriebene Menge des Kochſalzes viel zu groſs, denn 1 Doppelatom ſchwefelſaures Antimonoxyd ($= \dddot{Sb}\,\dddot{S}^3$), welches, wenn es waſſerfrei iſt, die Zahl 273 und als Hydrat die Zahl 300 hat, bedarf zur Umwandlung in Antimonchlorid nur 3 Atome ($3 \times 58{,}7 =$) 176,1 Kochſalz.

Zum mediciniſchen Gebrauche wird nicht das reine, ſondern das mit Waſſer verbundene ſalzſaure Antimonchlorid angewendet. Dieſe Verbindung, welche den Namen: *ſalzſaure Spieſsglanzauflöſung* (*Liquor Stibii muriatici*) führt, würde, wenn ſie von normaler Beſchaffenheit ſeyn ſollte, am zweckmäſsigſten aus 1 Doppelatom (235 Gew. Theilen) Antimonchlorid ($SbCl^3$) und 3 Atomen (258 Gew. Th.) Salzſäure (von 1,21 ſpec. Gew.) zuſammenzuſetzen ſeyn. Nach der neuſten preuſs. Pharmacopöe ſoll man 2 Theile (graues) Spieſsglanzoxyd mit 6 Theilen Salzſäure, von 1,12 ſpec. Gewichte in einem Glaskolben bei gelinder Wärme ſo lange kochen, bis 2 Theile Flüſſigkeit (Waſſer) verdampft ſind; dann die Auflöſung filtriren (am beſten durch Asbeſt, der vorher durch Weichen in Salzſäure von allen auflöslichen Theilen befreit worden und welcher ſich überhaupt zum Filtriren der ſtarken Säuren und ſauren Flüſſigkeiten beſſer eignet, als zerſtoſsenes Glas oder Papier) und dem Filtrate, wenn es nöthig iſt, noch ſo viel deſtillirtes Waſſer zuſetzen, daſs das ſpec. Gewicht der Flüſſigkeit = 1,345 bis 1,355 werde, worauf dieſelbe in einem mit eingeriebenem Stöpſel verſchloſſenen Glaſe aufbewahrt wird. Dieſes Verfahren iſt ſo leicht ausführbar, einfach und zweckmäſsig, daſs es nichts zu wünſchen übrig läſst. Eine andere Methode der Darſtellung der ſalzſauren Antimonchloridauflöſung iſt folgende. Man vermengt 2 Theile feingepulvertes braunes Antimonoxyd (ſ. Schwefelantimon) oder Spieſsglanzglas mit 6 Theilen Kochſalz, übergieſst dieſes Gemenge in einer Retorte mit

einer Mischung von 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser, und unterwirft das Ganze bei anfangs gelindem, nach und nach verstärktem Feuer der Destillation, die so lange fortgesetzt wird, als noch etwas Flüssiges in die mit kaltem Wasser umgebene Vorlage (die nicht lutirt zu seyn braucht) übergeht. Das Destillat wird als *Liquor Stibii muriatici* aufbewahrt, der Rückstand aber, welcher aus schwefelsaurem Natron und Schwefelantimon besteht, als unbrauchbar weggeworfen.

Die wohlfeilste Methode, das salzsaure Antimonchlorid zu bereiten, besteht nach *Döbereiner* darin, dass man 1 Theil höchst fein gepulvertes Schwefelantimon in einem geräumigen Kolben mit 3 Theilen concentrirter Salzsäure von 1,12 bis 1,15 spec. Gew. in Berührung setzt, das Ganze einige Stunden lang digerirt, dann bis zum Kochen erhitzt und so lange kochend erhält, bis ungefähr $\frac{1}{4}$ der Flüssigkeit verdampft ist, worauf das Flüssige von dem Unaufgelösten abfiltrirt und als officinelles Präparat aufbewahrt wird. Will man die Flüssigkeit concentriren, so bringe man sie in einer Retorte zum Sieden und destillire so lange, bis das Uebergehende vom Wasser milchig getrübt wird. Der Rückstand in der Retorte ist concentrirte salzsaure Antimonchloridauflösung, die in eine trockne Vorlage überdestillirt werden muss, wenn sie ganz rein seyn soll. Das sich gleich im Anfange dieses Prozesses häufig entwickelnde Hydrothionsäuregas kann entweder in mit Wasser gefüllten Gläsern aufgesammelt, oder durch eine gebogene lange Röhre zum Fenster hinaus in die freie Luft geleitet werden. Wenn die Masse im Kolben lebhaft kocht, nimmt man diese Röhre weg, damit die kochende Flüssigkeit leichter verdampfen könne. Man kann während des Kochens der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit Luft in den Kolben blasen, wodurch die sich noch immer entwickelnde Hydrothionsäure schneller entfernt und die Reaction derselben auf die Auflösung (d. h. die Bildung von etwas Kermes) verhindert wird.

Erklärung. Das Chlor wird von dem Antimon so stark angezogen, dass während des Akts der gegenseitigen Durchdringung Licht entwickelt und ein Superchlorid des Antimons ($SbCl^5$) gebildet wird, wenn letzteres rein ist; ist dasselbe aber mit Schwefel verbunden, so nimmt es vom

Chlor nur die kleinste Menge, d. h. so viel auf, daſs ein dem Schwefelantimon proportionales Antimonchlorid (und Chlorschwefel) entsteht. Reagiren Schwefelantimon und Quecksilberchlorid auf einander, so tauschen beide Verbindungen ihre Bestandtheile aus, so daſs Antimonchlorid und Schwefelquecksilber (sonst Spieſsglanzzinnober, *Cinnabaris Antimonii*, genannt) gebildet werden ($2\,SbS^3 + 3\,HyCl^2 = 2\,SbCl^3 + 3\,HyS^2$). — Wird schwefelsaures Antimonoxyd mit Kochsalz behandelt, so tritt der Sauerstoff und die Säure des ersteren mit dem Natrium des letztern zu schwefelsaurem Natron zusammen und das Antimon vereinigt sich mit dem Chlor des Kochsalzes zu Antimonchlorid ($SbO^3 + 3\,SO^3) + 3\,NaCl = 3\,(NaO + SO^3) + SbCl^3$). — Zum Antimonoxyd verhält sich die Salzsäure, wie jedes andere Oxyd; sie bilden nämlich mit einander Wasser und Chlorid ($SbO^3 + 3\,ClH = 3\,HO + SbCl^3$). — Schwefelantimon wird von der Salzsäure zersetzt, weil Antimon und Chlor sich (in hoher Temperatur) einander stärker anziehen, als Antimon und Schwefel oder als Chlor und Wasserstoff, und weil Wasserstoff und Schwefel eine gasförmige Verbindung bilden.

Eigenschaften. Das Antimonchlorid erscheint bei gewöhnlicher Temperatur als eine weiſse, halbdurchsichtige, starre Masse, welche noch unter dem Siedpunkte des Wassers zu einer ölartigen Flüssigkeit schmilzt, bei einer höhern Temperatur die Dampfform annimmt und beim Erkalten in Tetraëdern krystallisirt. Es ist sehr kaustisch und wird in der Chirurgie als Aetzmittel angewendet. An der Luft zieht es allmählig Feuchtigkeit an und zerflieſst zu einer emulsionartigen Flüssigkeit. Mit Wasser gemischt zerfällt es in Salzsäure und in ein weiſses Pulver, welches basisches Antimonchlorid, d. h. eine Verbindung von Antimonoxyd und Antimonchlorid ist und sonst *Algarothpulver* (*Pulvis Algarothi*) genannt wurde. In Salzsäure löst sich das Antimonchlorid auf, ohne zersetzt zu werden, und bildet damit die oben genannte officinelle Flüssigkeit (den *Liquor Stibii muriatici*). Diese verhält sich gegen Wasser, wie das reine Antimonchlorid und löst sich nur im Alkohol ohne Zersetzung auf.

Prüfung. Der officinelle *Liquor Stibii muriatici* muſs ganz klar und farblos oder nur gelblich seyn, und mit der 6fachen Menge destillirten Wassers verdünnt einen so reichlichen weiſsen Niederschlag (Algarothpulver) geben, daſs die Flüssigkeit dadurch fast breyartig verdickt wird.

b) Basisches Antimonchlorid.

Synonyme. Algarothpulver (*Pulvis Algarothi*), englisches Pulver (*Pulvis Anglicus*), Lebensmercur (*Mercurius vitae*).

Geschichte. Dieses, jetzt ausser Gebrauch gekommene, Präparat wurde im 16ten Jahrhunderte von *Victor Algarothi*, einem Arzte in Verona, entdeckt und im Jahre 1800 von *Thénard* als ein basisches salzsaures Antimonoxyd, von *Hy Davy* aber als eine Verbindung von Antimonoxyd und Antimonchlorid erkannt. *Scheele*, *Hahnemann* und *Bucholz* bemühten sich, die vortheilhafteste Methode zu seiner Bereitung auszumitteln.

Darstellung. Man erhält das Algarothpulver durch Vermischen des reinen oder des salzsauren Antimonchlorids mit Wasser. Die vortheilhafteste Methode, das salzsaure Antimonchlorid zu diesem Behufe darzustellen, besteht darin, dass man 1 Theil möglichst feingepulvertes Spiessglanzglas oder Schwefelantimon mit 2 Th. Kochsalz vermengt, das Gemenge in einer geräumigen Retorte mit einer Mischung aus 3 Th. concentrirter Schwefelsäure (oder 4 Th. Aetherrückstand) und 2 Th. Wasser in Berührung setzt, damit 6 bis 8 Stunden lang digerirt und hierauf das Ganze etwa 1 Stunde lang bis zum Sieden erhitzt, wodurch fast alles oxydirte oder geschwefelte Antimon aufgelöst wird. Man verdünnt dann die Auflösung mit ihrem gleichen Volumen rectificirten Weingeistes, oder mit so viel heissem destillirten Wasser, als sie aufnehmen kann, ohne zersetzt zu werden, oder bis die Flüssigkeit schwach milchig getrübt und erst nach einigem Schütteln wieder hell wird. Man lässt dann das Ganze einige Zeit ruhig stehen, giesst oder filtrirt die, aus salzsaurem Antimonchlorid und schwefelsaurem Natron und Wasser bestehende, Flüssigkeit von dem Bodensatze klar ab und vermischt dieselbe nun in einem geräumigen Glase so lange mit (destillirtem) Wasser, als noch ein Niederschlag entsteht, d. h. bis eine kleine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Man giesst jetzt sogleich das ganze milchige Gemenge auf ein Filter, wäscht den auf demselben bleibenden Niederschlag, wenn die saure Flüssigkeit abgetröpfelt ist, einige Male, anfangs mit kleinen, nachher mit grössern Mengen destillirten Wassers aus, befreit denselben so schnell wie mög-

lich durch gelindes Preſſen des Filters zwiſchen Saugpapier von allem adhärirenden Waſſer und trocknet ihn endlich in gelinder Wärme. Der trockne Niederſchlag wird in Gläſern unter dem Namen: *baſiſches Antimonchlorid* oder *Algarothpulver* aufbewahrt.

Erklärung. Wenn neutrales oder ſaures Antimonchlorid mit Waſſer in Berührung kommt, ſo wird ein Theil des letzteren zerſetzt und erſteres dadurch gröſstentheils in Salzſäure und Antimonoxyd verwandelt ($SbCl^3 + 3\,HO = 3\,ClH + SbO^3$); ein ſehr kleiner Theil von Antimonchlorid bleibt in der Salzſäure aufgelöſt und ein anderer kleiner Theil deſſelben fällt mit dem Oxyde verbunden nieder.

Eigenſchaften. Das baſiſche Antimonchlorid iſt ein weiſses Pulver, welches zuweilen, wenn es mit der ſauren Flüſſigkeit lange in Berührung bleibt, eine kryſtalliniſche Form annimmt. Es iſt kaum löslich in Waſſer, ſchmeckt aber demungeachtet ſehr unangenehm metalliſch. Beim Erhitzen (in einer Retorte) zerfällt es in Antimonchlorid, welches überdeſtillirt und in reines Antimonoxyd, welches bei ſchwacher Glühhitze ſchmilzt. Kohlenſaure Alkalien entziehen ihm das Chlor und laſſen das Oxyd rein, d. h. kohlenſäurefrei zurück. Es beſteht nach *Grouvelle* aus 1 At. Chlorid und 6 At. Oxyd, hat alſo die Formel $SbCl^3 + 6\,SbO^3$.

Prüfung. Die Reinheit dieſes Präparats erkennt man an ſeinem oben angezeigten Verhalten in hoher Temperatur. Es muſs ſich in Salzſäure leicht und ohne Brauſen auflöſen. Uebrigens wird es wie das Antimon geprüft.

Ein waſſerfreies *Antimonſuperchlorür* iſt noch nicht bekannt. Die Flüſſigkeit, welche erhalten wird, wenn das Hydrat der antimonigen Säure in concentrirter Salzſäure aufgelöſt wird, iſt eine ſalzſaure Antimonſuperchlorür-Auflöſung, welche durch Waſſer zerſetzt wird.

Ein reines *Antimonſuperchlorid* erhält man, wenn gepulvertes Antimon gelinde in trocknem Chlorgas erhitzt wird. Es iſt eine farbloſe oder gelbliche Flüſſigkeit, welche höchſt unangenehm riecht, an der Luft raucht, ſehr begierig Feuchtigkeit anzieht und damit ein kryſtalliniſches Hydrat bildet. Wird es mit viel Waſſer vermiſcht, ſo erhitzt es ſich und zerfällt in Salzſäure und Antimonſäurehydrat.

X. Chlor und Wismuth, Arſenik.

Wismuth- und Arſenikchlorid.

Synonyme. Wismuth- und Arſenikbutter.

Wismuth und Arſenik bilden mit Chlor ebenfalls flüchtige (deſtillirbare) Verbindungen, welche, wie das Antimon-

chlorid, durch Erhitzen des Wismuths oder Arſeniks mit Queckſilberchlorid erhalten werden können. Das Wismuthchlorid iſt dem Wismuthoxyd und das Arſenikchlorid der arſenigen Säure proportional; erſteres iſt alſo BiCl und letzteres $AsCl^3$.

XI. Chlor und Blei, Silber.

Blei- und Silberchlorid.

Synonyme. Hornblei und Hornſilber, ſalzſaures Blei und ſalzſaures Silber, Chlorblei und Chlorſilber.

Blei und Silber verbinden ſich, wie alle andern Metalle, unmittelbar mit dem Chlor, wenn ſie in demſelben erwärmt oder ſtark erhitzt werden. Die dadurch hervorgehenden Verbindungen ſind nicht flüchtig, aber ſchmelzbar und erſtarren nach dem Schmelzen beim Erkalten zu durchſcheinenden hornartigen Maſſen, daher ihre ſonſtige Benennung: *Hornblei* und *Hornſilber.* Beide Verbindungen kommen auch in der Natur vor. Sie werden am leichteſten auf naſſem Wege erzeugt dadurch, daſs man Blei- oder Silberoxyd mit Salzſäure in Berührung ſetzt, oder daſs man ein in Waſſer gelöſtes Blei- oder Silberſalz mit Salzſäure oder mit der Auflöſung eines Chlormetalls vermiſcht, das dadurch in Form eines weiſsen Pulvers hervorgehende Blei- oder Silberchlorid von der Flüſſigkeit trennt, mit kaltem Waſſer auswäſcht und trocknet.

Das Chlorblei (PbCl) löſt ſich in 50 Th. kalten und 22 Th. kochenden Waſſers auf; aus der heiſs bereiteten Auflöſung kryſtalliſirt es beim Erkalten derſelben in kleinen Prismen oder in langen platten Nadeln ohne Hydrat- und Kryſtallwaſſer. Im Weingeiſt iſt es unauflöslich. Mit 7 Atomen Bleioxyd verbunden bildet es das *Caſslergelb:* man erhält dieſes durch Schmelzen eines Gemenges von 10 Th. Mennige und 1 Th. Salmiak.

Das Chlorſilber (AgCl) iſt in Waſſer ganz unauflöslich, auflöslich aber in concentrirter Salzſäure und in Ammoniakflüſſigkeit. Von Waſſerſtoffgas wird es in hoher Temperatur ſehr leicht zerſetzt. Ueber ſein Verhalten gegen Alkalien im Feuer ſ. Erklärung S. 71.

XII. Chlor und Queckſilber.

a) Queckſilberchlorür. *Chloretum Hydrargyri.*

Synonyme. Verſüſstes Queckſilber (*Mercurius dulcis*) mildes ſalzſaures Queckſilber, ſalzſaures Queckſilberoxydul (*Hydrargyrum muriaticum mite ſ. oxydulatum*), Kalomel (*Calomelas*), *Panacea mercurialis*, *Aquila alba*, *Filius Majae*, *Manna metallorum*, *Panchymagogum minerale*, *Draco mitigatus.*

Geſchichte. Man kennt den Chemiker, welcher das Queckſilberchlorür entdeckt oder zuerſt dargeſtellt hat, nicht; ein Epigramm von *Auſonius: In Eumpinam adulteram* (ſ. *v. Goethe* und *Döbereiner* in *Schweigger's* Journal f. Chem.

und Phyſ. Bd. 6. S. 360—364) macht es wahrſcheinlich, daſs man das Chlorid und das Chlorür des Queckſilbers bereits im 4ten Jahrhunderte gekannt habe. *Oswald Croll* ſprach im Anfange des 17ten Jahrhunderts von der Bereitung des Queckſilberchlorürs als von einem Geheimniſſe. *Beguin* machte das dabei zu befolgende Verfahren in ſeinem *Tirocinium chemicum* im Jahre 1608 bekannt und nannte das Präparat *Draco mitigatus*. *Bergmann* beſchrieb in 4ten Bande ſeines *Opuscul. phyſic. et chemic.* p. 317. ff. die verſchiedenen Bereitungsarten und Eigenſchaften deſſelben. Viele Chemiker, namentlich *Lewis*, *Doſſie*, *Wiegleb*, *Hagen*, *Göttling*, *Gren*, *Weſtrumb*, *Scheele*, *Bucholz*, *Trommsdorff*, *Lichtenberg* u. a. prüften die verſchiedenen Bereitungsarten des Queckſilberchlorürs mit all der Sorgfalt, die dieſes wichtige Präparat verdient, und bemühte ſich, jede derſelben möglichſt zu verbeſſern, und ſo einfach und ſicher zu machen, daſs ſie von jedem Anfänger der Pharmacie ausgeführt werden kann. — *Lavoiſier* und ſeine Anhänger betrachteten das Queckſilberchlorür als eine Verbindung von Queckſilberoxydul und Salzſäure, *Humphry Davy* (ſ. deſſen Elemente des chem. Theils der Naturwiſſenſchaft. Berlin 1814. S. 407. 408.) zeigte aber, daſs es aus Queckſilber und Chlor zuſammengeſetzt ſey.

Vorkommen und Bildung. Das Queckſilberchlorür findet ſich natürlich, als Queckſilberhornerz, faſt überall, wo Queckſilber vorkommt. Es wird gebildet, 1) wenn lebhaft ſiedendes Queckſilber einem ſchwachen Strom von Chlorgas ausgeſetzt wird, 2) wenn Queckſilberchlorid und metalliſches Queckſilber mit einander in Berührung geſetzt und erhitzt werden, und 3) wenn Queckſilberoxydul und Salzſäure, oder ein Queckſilberoxydulſalz und ein Chloralkalimetall oder Salzſäure auf einander wirken.

Darſtellung. Man bereitet das Queckſilberchlorür entweder durch Sublimation, indem man gleiche Atome Queckſilber und Queckſilberchlorid mit einander erhitzt, oder durch Präcipitation, indem man eine Auflöſung von ſaurem ſalpeterſauren Queckſilberoxydul mit einer Auflöſung von Salzſäure oder Kochſalz vermiſcht.

Will man das Queckſilberchlorür nach der erſten Methode darſtellen, ſo nehme man 4 Theile *Queckſilberchlorid* (ätzenden Queckſilberſublimat), zerreibe ſolches, mit etwas Weingeiſt befeuchtet, in einem Serpentin- oder Porzellanmörſer gröblich fein, ſetze 3 Theile *reines metalliſches Queckſilber* hinzu und reibe beide Subſtanzen ſo lange mit einander, bis man keine Queckſilberkügelchen mehr wahrnimmt und das Ganze in eine graue pulverige Maſſe verwandelt iſt. Während des Reibens befeuchte man dieſelbe, um das Stäuben zu verhüten, von Zeit zu Zeit mit Weingeiſt und laſſe ſie nachher bei gelinder

Wärme wieder trocken werden. Das trockne Pulver unterwerfe man dann entweder in Mixturgläſern mit etwas weiter Mündung, oder in Sublimirkölbchen von dünnem, gut gekühlten, grünlichen Glaſe, die nur bis zum vierten, höchſtens dritten Theile ihres Raumes damit angefüllt worden, der Sublimation. Man ſetze zu dem Ende dieſe Sublimirgefäſse in eine, auf einem gut ziehenden Ofen ruhende, Sandkapelle auf eine etwa 1 Zoll hohe Lage von Sand, umſchütte jedes derſelben faſt bis an den Hals mit Sand und erwärme die Kapelle durch Kohlenfeuer anfangs gelinde, damit die eingeſetzten Gefäſse nach und nach gehörig durchwärmt werden und die letzten Antheile von Feuchtigkeit, welche dem Pulver noch anhängen, verdunſten; dann verſtärke man das Feuer ſtufenweiſe ſo weit, daſs der Inhalt der Gefäſse anfängt, ſich zu verflüchtigen. Zuerſt ſteigt das überſchüſſige Queckſilber auf, welches theils ſich im Halſe und Gewölbe des Glaſes verdichtet, theils dampfförmig entweicht. Wenn dieſe Erſcheinung eintritt, ſo verſtopfe man die Mündung des Glaſes ganz locker mit einem Kreidenſtöpſel und nehme ſogleich den Sand von der obern Hälfte der Gläſer weg, damit der aufſteigende Dampf des Queckſilberchlorürs ſich an dieſem Theile abkühlen und condenſiren könne. Man unterhalte dabei die zur Sublimation erforderliche hohe Temperatur gleichförmig und ſo lange, bis der Boden des Sublimirgefäſses leer und glühend erſcheint. Während der Sublimation lüfte man bisweilen den Kreidenſtöpſel und öffne die Mündung, wenn ſie durch den aufgeſtiegenen Sublimat verſtopft ſeyn ſollte, mit einem ſpitzen eiſernen Stäbchen oder mit einer Glasröhre. Nach beendigter Sublimation nehme man den Stöpſel ganz weg, gebe nun noch eine kurze Zeit Feuer, um das dem Sublimat adhärirende metalliſche Queckſilber zu verjagen, ziehe dann die Gläſer noch heiſs aus dem Sande und berühre ſie an den Stellen, wo ſich der Sublimat befindet, mit einem naſſen Schwamme, damit das Glas ſpringe und nach dem Erkalten ſich leicht von dem Sublimat ablöſen laſſe. Man trenne von der ſublimirten Maſſe die aus metalliſchem Queckſilber beſtehenden ſchwarzgrauen Theile, welche derſelben zuweilen oben noch anhängen. Dann zerreibe man das von Queckſilber befreite Queckſilberchlorür auf

einem Präparirstein mit Wasser zu einem höchst feinen Pulver, wasche dieses, um jede Spur von etwa noch vorhandenem Quecksilberchlorid zu entfernen, einige Male mit Wasser aus, oder digerire es, was noch besser ist, einige Zeit mit Weingeist, trockne es hierauf im Schatten und bewahre es unter seinem officinellen Namen zum medicinischen Gebrauche in Gläsern auf. Nach *Jevel* und *Henry*, dem Sohn, läſst sich das Quecksilberchlorür aufs feinste zertheilen, wenn man die sublimirenden Dämpfe desselben glühend mit Wasser oder Wasserdämpfen in Berührung kommen läſst. Letzterer (s. *Geiger's* Magazin d. Pharmac. Bd 1. S. 299) treibt die Dämpfe des Quecksilberchlorürs in einen Ballon, worin Wasser enthalten ist, während zu gleicher Zeit Wasserdämpfe von der andern Seite in den Ballon geleitet werden, wo dann das Quecksilberchlorür durch die Wasserdämpfe höchst fein zertheilt in das Wasser des Ballons niederfällt. *Trommsdorff* behauptet aber, daſs die Ausführung dieses Verfahrens schwierig sey und daſs das auf diese Art dargestellte Präparat heftiger wirke, als das auf die gewöhnliche Weise präparirte.

Die preuſs. Pharmacopöe schreibt vor, die sublimirte, von Quekſilberkügelchen befreite, Masse zu zerreiben und nochmals zu sublimiren. Diese zweite Sublimation ist jedoch nur dann nöthig, wenn das Präparat noch abgesonderte Theile von metallischem Quecksilber und Quecksilberchlorid eingemengt enthält, was aber nur selten oder nur dann der Fall ist, wenn man, nach *Hagen's* Vorschlag, das metallische Quecksilber und das Quecksilberchlorid unvermengt in das Sublimirgefäſs zusammenschüttet und dann sublimirt. In frühern Zeiten wiederholte man die Sublimation des Quecksilberchlorürs sehr oft und nannte das 6mal sublimirte: *Kalomel (Calomelas)*, das 9mal sublimirte aber: *Panacea mercurialis.*

Eine andere Methode, das Quecksilberchlorür durch Sublimation darzustellen, ist folgende. Man vermengt durch anhaltendes Reiben 37 Theile staubig trocknes schwefelsaures Quecksilberoxyd (welches erhalten wird, wenn 4 Theile Quecksilber und 5 Theile concentrirte Schwefelsäure in einer Glasretorte mit angelegter Vorlage, welche zur Hälfte mit Wasser angefüllt ist, zusammen gekocht und so lange erhitzt werden, bis alles in eine trockene pulverige

Salzmasse verwandelt ist) innigst mit 25 Theilen metallischem Quecksilber und 15 bis 20 Theilen Kochsalz, trocknet das Gemenge, wenn es während des Reibens mit Wasser befeuchtet worden, und unterwirft es auf die angezeigte Art der Sublimation. Aber diese Methode ist, wie *Lichtenberg* (s. Berl. Jahrb. f. d. Pharmac. auf d. J. 1804. S. 202 ff.) gezeigt hat, nicht so vortheilhaft, wie die erste. Nicht vortheilhafter, als diese, ist eine von *Geiger* empfohlene dritte Methode, nach welcher ein Gemenge von 20 Th. Quecksilber, 8 Th. Kochsalz und 6 Th. Braunstein in einer Glasretorte mit einer Mischung aus 11 Th. concentrirter Schwefelsäure und eben so viel Wasser in Berührung gesetzt, das Ganze bei gelindem Feuer bis zur Trockene abgedampft (destillirt) und hierauf, wenn nichts Tropfbarflüssiges mehr übergeht, bei nach und nach verstärktem Feuer sublimirt wird. Als Rückstand bleibt schwefelsaures Natron und schwefelsaures Manganoxydul.

Die Bereitung des Quecksilberchlorürs auf nassem Wege oder durch Präcipitation geschieht nach der zuerst von *Scheele* (s. dess. phys. chem. Schriften Bd 2. S. 163 ff.) angegebenen und von *Chenevix* verbesserten Methode auf folgende Art: Man digerirt 9 Theile reines Quecksilber mit 8 Theilen reiner Salpetersäure von 1,20 bis 1,25 spec. Gewichte so lange, als noch etwas Quecksilber aufgelöst wird, und setzt die Digestion bei erhöhter Temperatur noch eine Zeitlang fort, bis die Flüssigkeit anfängt, sich schwach gelb zu färben. Man verdünnt dann die Auflösung mit der 10 bis 15fachen Gewichtsmenge destillirten Wassers, setzt ihr, wenn sie dadurch getrübt wird, tropfenweise, unter beständigem Umrühren, Salpetersäure zu, bis sie wieder ganz klar und durchsichtig geworden, gießt sie von dem unaufgelösten Quecksilber ab und vermischt sie mit einer kochendheißen Auflösung von 9 Theilen Kochsalz in 300 Theilen destillirtem Wasser. Beim Zusammengießen beider Flüssigkeiten erfolgt augenblicklich ein voluminöser weißer Niederschlag von Quecksilberchlorür, welches mit der überstehenden Flüssigkeit einige Stunden, unter öfteren Umrühren, digerirt, hierauf mit kochendem destillirten Wasser aufs sorgfältigste ausgewaschen und endlich auf einem Filter im Schatten getrocknet wird. Bei dieser Bereitungs-

art des Queckſilberchlorürs hat man darauf zu ſehen, daſs immer eine der mit einander zu vermiſchenden Salzauflöſungen etwas freie Säure enthalte, damit beim Zuſammengieſsen derſelben kein baſiſches ſalpeterſaures Queckſilberſalz gebildet werde, welches ſich dem Präparate beimiſchen und dieſes zum mediciniſchen Gebrauche untauglich machen würde; man gieſst daher entweder zur Kochſalzauflöſung etwas Salzſäure, oder zur Queckſilberauflöſung ſo viel Salpeterſäure, daſs ſie bei der ſtärkſten Verdünnung mit Waſſer nicht mehr getrübt wird. Enthält die Queckſilberauflöſung auſser Queckſilberoxydul auch Oxyd, was jedoch nur dann der Fall iſt, wenn man zur Darſtellung des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls weniger Queckſilber genommen hat, als die Säure aufzulöſen fähig war, ſo wird beim Vermiſchen derſelben mit dem Salzwaſſer auch Queckſilberchlorid gebildet, welches aufgelöſt bleibt: es kann aus der von dem Niederſchlag getrennten, filtrirten Auflöſung durch Aetzammoniakflüſſigkeit als *Hydrargyrum ammoniato - muriaticum* gefällt und als ſolches benutzt werden.

Erklärung. Das Queckſilber verhält ſich gegen die 3 Salzzeuger, wie gegen den Sauerſtoff, d. h. es verbindet ſich mit jedem derſelben in 2 verſchiedenen Verhältniſſen. Wird daher 1 Atom Queckſilberchlorid, das aus 1 Atom Queckſilber und 2 Atomen Chlor beſteht, mit 1 Atom Queckſilber behandelt, ſo verbinden ſich beide mit einander zu 2 Atomen Queckſilberchlorür (denn $HyCl^2 + Hy = 2 HyCl$). In der Hitze verwandelt ſich daſſelbe in Dampf, welcher ſich aber ſchnell verdichtet und eine kryſtalliſche Rinde bildet. — Im zweiten Prozeſſe wird durch die Reaction des Kochſalzes auf das ſchwefelſaure Queckſilberoxyd erſt ſchwefelſaures Natron und Queckſilberchlorid gebildet: letzteres verbindet ſich dann im Augenblick ſeines Entſtehens mit dem metalliſchen Queckſilber zu Chlorür, welches, da es flüchtig iſt, ſublimirt, während das ſchwefelſaure Natron als eine feuerbeſtändige Materie zurückbleibt. — Im dritten Prozeſſe treten der Sauerſtoff und die Säure des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls mit dem Natrium des Kochſalzes zu ſalpeterſaurem Natron zuſammen, während das Queckſilber des erſten ſich mit dem Chlor des letzten zu Queckſilberchlorür verbindet. Der Erfolg des zweiten und dritten Prozeſſes iſt bedingt durch die Affinität des Queckſilbers zum Chlor, die gröſser iſt, als die Anziehungskraft, welche zwiſchen Queckſilber und Sauerſtoff beſteht.

Eigenſchaften. Das durch Sublimation gebildete Queckſilberchlorür erſcheint als eine graulichweiſse, durchſcheinende, glänzende, kryſtalliniſche

Masse von 7,175 spec. Gewichte, die aus aneinander geschmolzenen langstrahligen 4seitigen Prismen mit 4seitigen Endspitzen besteht. Mit einem harten Körper geritzt, giebt es einen mehr oder weniger gelblichen Strich. Es wird am Sonnenlichte nach und nach dunkler und zuletzt etwas geschwärzt; es leuchtet im Dunkeln, wenn es gestossen, zerbrochen oder gerieben wird. In einer Temperatur, welche höher ist, als die, bei welcher das Quecksilberchlorid sublimirt, verwandelt es sich in Dampf, ohne zu schmelzen. Es ist geruch- und geschmacklos und löst sich weder in Wasser, noch in Weingeist auf. Chlor verwandelt es in Chlorid. Vom Jod (und wahrscheinlich auch vom Brom) wird es partiell zersetzt so, dass Quecksilberchlorid und Quecksilberjodür oder Quecksilberjodid gebildet werden. Erhitzte Schwefelsäure und Salpetersäure entziehen ihm die Hälfte seines Metalles, welches von denselben oxydirt und aufgelöst wird, und verwandeln es dadurch in Chlorid. Die in Wasser aufgelösten Alkalien schwärzen das Chlorquecksilber und verwandeln es dadurch, dass sie ihm das Chlor entziehen und dafür ein Aequivalent Sauerstoff abgeben, in Quecksilberoxydul. Wird es mit concentrirter Salzsäure lange gekocht, so zerfällt es in Quecksilberchlorid, welches sich auflöst, und in metallisches Quecksilber. Es besteht aus gleichen Atomen Quecksilber und Chlor; seine chemische Formel ist daher HyCl und sein Atomengewicht = 236,4.

Das durch Präcipitation gewonnene Quecksilberchlorür erscheint als eine weisse, leicht zerreibliche, pulverige Masse und verhält sich chemisch, wie das auf pyrochemischem Wege dargestellte Präparat.

Prüfung. Bei der Prüfung des Quecksilberchlorürs hat man zuvörderst auf Quecksilberchlorid anzufragen. Man entdeckt dieses, wenn man das zerriebene Chlorür mit dem 6fachen seines Gewichts alkoholisirten Weingeistes, welcher das Chlorid sehr leicht auflöst, digerirt, oder damit bis zum Sieden erhitzt, diesen dann abfiltrirt und mit etwas Aetzkaliauflösung oder mit einer grossen Menge Kalkwasser vermischt; wird dadurch ein gelber Niederschlag gebildet, so enthält das Präparat Chlorid; erfolgt aber kein Niederschlag und wird der mit dem Chlorür erhitzte und abfiltrirte Weingeist auch von Hydrothionwasser nicht gefärbt, so ist das Chlorür frei von Chlorid. Enthält das Chlorür metallisches Quecksilber, so stellt sich dieses dem Auge unter der Lupe in kleinen metallischen Kügelchen dar. Ist das Chlorür auf

nassem Wege dargestellt worden, so kann es basisches salpetersaures Quecksilbersalz enthalten. Dieses entdeckt man, wenn eine kleine Portion des Chlorürs in einem kleinen Glaskolben oder in einer kleinen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre bis zum Verdampfen erhitzt wird, wobei sich, wenn salpeters. Quecksilbersalz vorhanden ist, Salpetergas entwickelt, welches mit der Luft in dem Kolben oder der Röhre gelbe, nach salpetriger Säure riechende, Dämpfe bildet.

Anwendung. Das Quecksilberchlorür ist eines der wichtigsten und wirksamsten Arzneimittel und wird als solches gegen die Syphilis, sowie auch gegen fast alle Arten chronischer Entzündungen u. s. w. angewendet. Es darf nicht mit Metallen, wie z. B. Eisen, nicht mit alkalischen Substanzen, wie z. B. Natron, Kalk, Magnesia u. s. w. und auch nicht mit Chloralkalimetallen vermengt gegeben werden, weil es von allen diesen Substanzen zersetzt oder in seiner chemischen Constitution verändert wird.

b) Quecksilberchlorid. *Bichloretum Hydrargyri.*

Synonyme. Aetzender Quecksilbersublimat (*Mercurius sublimatus corrosivus*), ätzendes salzsaures Quecksilber (*Hydrargyrum muriaticum corrosivum*).

Geschichte. Das Quecksilberchlorid ist zwar schon seit den ältesten Zeiten bekannt, doch wurde seine Bereitung (durch Sublimation eines Gemenges von 1 Th. Quecksilber, 2 Th. rothgebranntem Eisenvitriol, ½ Th. Kochsalz und ¼ Th. Salpeter) erst im 8ten Jahrhunderte von *Geber* (s. *Liber de invent. veritat. Bernae* 1545. *p.* 770.) beschrieben. *Kunkel* (s. dessen *Laboratorium chymicum edit.* 5. *Hamburgae* 1758. *Cap.* 8. *p.* 242.) machte zuerst im Jahre 1700 die bessere Bereitungsmethode desselben aus schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Kochsalz, welche noch jetzt gebräuchlich ist, bekannt. *Monnet, Berthollet* und Andere gaben Vorschriften zur Bereitung dieses Präparats auf nassem Wege. — Ehemals betrachtete man das Quecksilberchlorid als eine Verbindung von Quecksilberoxyd mit Salzsäure; aber *Humphry Davy* (s. dessen Elemente S. 408.) zeigte, dass es aus Quecksilber und Chlor zusammengesetzt sey. Das quantitative Verhältniss dieser Bestandtheile wurde ebenfalls von *Hy Davy* zuerst am genausten erforscht.

Bildung. Das Quecksilberchlorid wird gebildet, 1) wenn man über kochendes Quecksilber oder über erhitztes Quecksilberchlorür einen Strom von Chlorgas leitet, (die Dämpfe des kochenden Quecksilbers entzünden sich, wenn sie mit dem Chlorgas in Berührung kommen, und verbrennen mit blasser Flamme zu Chlorid); 2) wenn Quecksilberchlorür mit Königswasser behandelt wird; 3) wenn Quecksilberoxyd und Salzsäure aufeinander wirken, und 4) wenn ein Quecksilberoxydsalz und ein Chloralkalimetall durch Feuer oder Wasser zur gegenseitigen Reaction bestimmt werden.

Darstellung. Das Quecksilberchlorid wird fabrikmäsig bereitet und von dem pharmaceutischen

Chemiker nur selten dargestellt. Sollte dieser jedoch zur Bereitung desselben veranlasst werden, so kann er nach einer der folgenden Methoden verfahren.

Das einfachste Verfahren der Darstellung des Quecksilberchlorids besteht darin, dass man rothes Quecksilberoxyd in Salzsäure auflöst und die Auflösung entweder bis zur Krystallisation oder bis zur Trockne verdunstet. Das trockne Salz ist Quecksilberchlorid von solcher Reinheit, dass es nicht sublimirt zu werden braucht. Man kann zur Bereitung desselben die officinelle concentrirte Salzsäure anwenden, diese mit ihrem gleichen Volumen destillirten Wassers verdünnen, die saure Flüssigkeit in einem Glaskolben oder einer Porzellanschale bis zum Sieden erhitzen und dann in kleinen Portionen rothes Quecksilberoxyd eintragen, so lange, bis die Säure damit gesättigt ist, d. h. bis das zuletzt eingetragene Oxyd beim Umschütteln oder Umrühren der Flüssigkeit nicht mehr aufgelöst wird. Man giesst dann die Auflösung von dem unaufgelösten Oxyde klar ab und verdunstet sie bei gelindem Feuer entweder im Freien, oder unter einem gut ziehenden Schornsteine bis zur Trockne.

Eine andere Methode, das Quecksilberchlorid auf nassem Wege darzustellen, ist folgende von *Mounet* und *Seffström* empfohlene: Man setzt zu einer kochenden concentrirten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul so lange concentrirte Salzsäure, bis alles Quecksilberoxydul zu Quecksilberchlorür niedergeschlagen ist, fügt dann noch eine gleiche Quantität Salzsäure, wie die zum Niederschlagen angewandte, hinzu und erhitzt das Ganze bis zum Kochen oder so lange, bis der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst ist. Man lässt die Auflösung erkalten, wo dann fast alles gebildete Quecksilberchlorid in schönen Krystallen anschiesst. Man giesst nach etwa 24 Stunden die überstehende Flüssigkeit, welche Salpetersäure und noch etwas Chlorid aufgelöst enthält, ab und verdampft dieselbe vollends bis zum Krystallisationspunkte oder bis zur Trockene. Die Krystalle spült man mit etwas kaltem Wasser ab, trocknet sie zwischen Löschpapier und bewahrt sie zum Gebrauche (im Giftschranke) auf.

Die gewöhnliche und wohlfeilste Bereitungsart des Quecksilberchlorids besteht darin, dafs man gleiche Gewichtstheile recht trocknes, schwefelsaures Quecksilberoxyd und trocknes, fein zerriebenes, Kochsalz in einem Mörser sehr genau vermengt und das Gemenge in einem gläsernen Kolben mit weitem und langem Halse oder, noch besser, in einer weithalsigen Retorte, die nur bis zum dritten Theile damit angefüllt worden und mit welcher eine Vorlage ohne Lutum verbunden ist, einer allmählig vermehrten und zuletzt bis zum Glühen der Kapelle verstärkten Hitze aussetzt. Zuerst entweichen Wasser- und salzsaure Dämpfe, und dann tritt das durch die Reaction der mit einander vermengten Salze gebildete Quecksilberchlorid dampfförmig auf, welches sich im obern Theile des Kolbens oder im Gewölbe und Halse der Retorte zu einer weifsen, derben, krystallinischen Masse verdichtet, die durch vorsichtiges Zerschlagen des Sublimirgefäfses, nach dem Erkalten desselben, herausgenommen und unter dem officinellen Namen (im Giftschranke) aufbewahrt wird. Der Rückstand ist schwefelsaures Natron, welches jedoch zum pharmaceutischen Gebrauche nicht benutzt werden darf. — Diese Arbeit ist wegen der höchst giftigen Eigenschaften des Quecksilberchlorids nicht ohne Gefahr, und man mufs sich daher recht vorsichtig bei derselben benehmen. Enthält das schwefelsaure Quecksilberoxyd überschüssige Säure, so entwickelt es beim Vermengen mit Kochsalz Salzsäuregas, und ist es ganz trocken, so stäubt es, wenn es mit dem Kochsalze zusammengerieben wird. Um der nachtheiligen Wirkung jenes erstickenden Gases und dieses giftigen Staubes nicht ausgesetzt zu seyn, so verrichte man die Operation des Mengens beider Salze im Freien. Die Sublimation des Gemenges führe man unter einem gut ziehenden Schornstein aus, damit die dabei entwickelt werdenden Dämpfe durch den Luftzug fortgeführt werden, oder man lege an das Sublimirgefäfs eine Vorlage, die etwas Wasser enthält, damit die Dämpfe condensirt werden.

Erklärung. Quecksilberoxyd und Salzsäure zersetzen sich einander so, dafs Wasser und Quecksilberchlorid gebildet werden, d. h. es treten der Sauerstoff des Oxyds und der Wasserstoff der Säure zu Wasser, Quecksilber und Chlor aber zu Chlorid zusammen. ($HyO^2 + 2\,ClH = 2\,HO + HyCl^2$). Kommt salpetersaures Quecksilberoxydul mit Salz-

ſäure in Berührung, ſo entſteht, weil das Queckſilberoxydul nur 1 Atom Sauerſtoff enthält, Queckſilberchlorür und die Salpeterſäure wird frei. Wird das Gemenge noch mit 1 Antheil Salzſäure verſetzt und damit erwärmt, ſo wird letztere durch 1 Atom Sauerſtoff der Salpeterſäure entwaſſerſtofft und dadurch in Chlor verwandelt, welches ſich mit dem Queckſilberchlorür zu Chlorid verbindet, denn $(HyO + NO^5) + 2\,ClH = HyCl^2 + NO^4$. Beim Erhitzen des ſchwefelſauren Queckſilberoxyds mit Kochſalz, treten die 2 Atome Sauerſtoff und 2 Atome Schwefelſäure, welche im erſtern mit 1 Atom Queckſilber verbunden ſind, mit 2 Atomen Natrium des Kochſalzes zu 2 Atomen ſchwefelſaurem Natron zuſammen. 2 Atome Chlor, die dadurch entwickelt werden, gehen im Entwickelungsmomente an das Queckſilber über und verwandeln dieſes in Chlorid, welches wegen ſeiner Flüchtigkeit in der Hitze dampfförmig aufſteigt und ſich an dem kältern Theile des Sublimirgefäſses zu einer ſtarren Maſſe verdichtet. Die Formel: $(HyO^2 + 2\,SO^3) + 2\,NaCl = 2\,(NaO + SO^3) + HyCl^2$ erläutert dieſen Prozeſs und beweiſt, daſs 1 Atom oder 297 Gew. Th. ſchwefelſaures Queckſilberoxyd und 2 Atome oder 117,4 Gew. Th. Kochſalz 1 Atom oder 271,4 Gew. Th. Queckſilberchlorid und 2 Atome oder 142,6 Gew. Th. ſchwefelſaures Natron bilden.

Eigenſchaften. Das ſublimirte Queckſilberchlorid ſtellt eine weiſse, durchſcheinende, kryſtalliniſche, aus kleinen prismatiſchen Nadeln beſtehende Maſſe von 5,14 ſpec. Gewichte dar. Aus ſeiner Auflöſung (in Waſſer) kryſtalliſirt es in farbloſen, durchſichtigen, nadelförmigen oder plattgedrückten 4ſeitigen Prismen, die kein Waſſer enthalten und an der Luft ſo beſtändig ſind, wie das ſublimirte Salz es iſt. Wird das Queckſilberchlorid erhitzt, ſo ſchmilzt es, kommt dann ins Kochen und verflüchtigt ſich unzerſetzt; die Temperatur, in welcher es die Dampfform annimmt, iſt niedriger, als die, bei welcher das Queckſilberchlorür ſublimirt. Es löſt ſich in 16 Th. kalten und 3 Th. kochenden Waſſers, in $2\frac{1}{2}$ Th. kalten und $1\frac{1}{6}$ Th. kochenden Alkohols und in 3 Th. kalten Aethers auf. Werden dieſe Auflöſungen durch künſtliche Wärme an freier Luft abgedampft, ſo entweicht mit den Dämpfen der Flüſſigkeit eine kleine Quantität Queckſilberchlorid und man muſs daher das Abdampfen derſelben unter einem gut ziehenden Schornſteine vornehmen. Es ſchmeckt ſcharf, widerlich metalliſch und wirkt ſo giftig, wie die arſenige Säure; das ſicherſte Entgiftungsmittel für Queckſilberchlorid iſt Eiweiſs: beide verbinden ſich mit einander zu einer im Waſſer unauflöslichen Subſtanz, deren chemiſche Conſtitution noch nicht erforſcht iſt. Die

Sauerstoffsäuren lösen das Quecksilberchlorid auf, ohne dasselbe zu zersetzen: in der grössten Menge wird es von der Salzsäure aufgenommen, welche mit ihm ein überaus leicht schmelzbares Doppelchlorid bildet. Die Hydrothionsäure verwandelt es in Schwefelquecksilber und Salzsäure. Die Auflösungen der Alkalien und alkalischen Erden zersetzen das Quecksilberchlorid und scheiden aus ihm gelbes oder pomeranzenfarbenes Quecksilberoxyd. Werden 2 Gran Quecksilberchlorid mit 1 Unze Kalkwasser in Berührung gesetzt, so entsteht ein pomeranzenfarbenes (aus Chlorcalcium und Quecksilberoxydhydrat bestehendes) Gemisch, welches in der Arzneikunst unter dem Namen: *Aqua phagedaenica* gebraucht wird. Die neutralen kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden fällen aus der Auflösung des Quecksilberchlorids kohlensaures Quecksilberoxyd als ein weisses Pulver (?). Aetzammoniak schlägt dieselbe ganz weiss nieder, der Niederschlag besteht aus Salmiak und Quecksilberoxyd und ist das sogenannte weisse Quecksilberpräcipitat (*Hydrargyrum ammoniato - muriaticum*). Die meisten (unedlen) Metalle und ihre Verbindungen mit Sauerstoff oder Schwefel zersetzen das Quecksilberchlorid, und viele organische Substanzen verwandeln dasselbe in Chlorür. Chloralkalimetalle und besonders Chlorammonium (welches sich mit dem Quecksilberchlorid in einem festen Verhältnisse zu *Alembrothsalz* verbindet) vermehren seine Löslichkeit in Wasser und wirken der reducirenden Thätigkeit der organischen Substanzen entgegen.

Prüfung und Anwendung. Man erkennt die Reinheit des Quecksilberchlorids an seiner Auflöslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether und an dem angezeigten Verhalten in hoher Temperatur. Enthält es Quecksilberchlorür, so stellt sich dieses bei der Behandlung des Chlorids mit Wasser oder Alkohol als eine in diesen Flüssigkeiten unauflösliche, von Kalilauge geschwärzt werdende Materie dar. Es wird von den Aerzten innerlich und äusserlich angewendet und dient zur Darstellung des Quecksilberchlorürs und anderer Präparate.

XIII. Chlor und Gold.

a) Goldchlorid. *Chloretum Auri.*

Synonyme. Chlorgold, salzsaures Gold (*Aurum muriaticum*), Goldsalz.

Geschichte. Das Chlorgold ist eine Entdeckung der Alchymisten und wurde früher von mehreren derselben als eine Universalarznei, z. B. von *Geber* als ein Mittel zur Erheiterung des Geistes, zur Verlängerung des Lebens, zur Erhaltung des Körpers in steter Jugendkraft u. s. w. betrachtet, empfohlen und von den Aerzten angewendet. Die chemischen Verhältnisse desselben sind vornehmlich von *Proust* (s. *Gehlens* n. Journ. Bd. 1. S. 477), von *Oberkampf*, von *Berzelius* (s. *Annales de Chimie T.* 80 und 87.) und von *Pelletier* (s. *Annales de Chim. et de Phys. T.* 15. und *Schweiggers* neues Journ. f. Chemie und Phys. Bd. 1. S. 305.) studirt worden.

Bildung. Das Chorgold entsteht, wenn fein zertheiltes Gold (gefälltes Gold oder Goldblättchen) in Chlorgas erwärmt oder in Königswasser aufgelöst und die Auflösung bis zur Trockne abgedampft wird. Auch entsteht es beim Auflösen des Goldoxyds in Salzsäure, weil $AuO^3 + 3\,ClH = AuCl^3 + 3\,HO$.

Darstellung. Man bereitet das Goldchlorid auf folgende Art. 1 Theil ausgeprägtes Gold, welches kein Kupfer enthält, oder chemisch gereinigtes Gold (S. 73) wird laminirt (auf dem Ambos zu dünnem Blech ausgeschlagen), zerschnitten, in einem Glaskölbchen mit 4 Th. Königswasser, welches durch Vermischen von 3 Theilen reiner Salzsäure (von 1,12 spec. Gewichte) mit 1 Th. reiner Salpetersäure (von 1,20 spec. Gewichte) erhalten wird, übergossen und damit so lange erwärmt, bis es völlig aufgelöst ist. Sollte zuletzt, wenn die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt worden, noch etwas Gold unaufgelöst seyn, so fügt man zu derselben nach und nach und so lange noch kleine Quantitäten Königswasser, bis das Gold verschwunden ist. War in dem Golde Silber enthalten, so bleibt dieses als Chlorsilber unaufgelöst zurück. Die so erhaltene (von dem Chlorsilber durch behutsames Abgiessen getrennte) Goldauflösung wird bei gelinder Wärme in einer Porzellan- oder Glasschale (in einem Uhrglase, wenn die Quantität der Auflösung klein ist) zur Trockne oder so weit abgedampft, bis das Präparat eine dunkle rubinrothe Farbe erhält und Chlor sich zu entwickeln anfängt. Das so weit abgedampfte Goldchlorid gesteht beim Erkalten zu einer dunkelrothen krystallinischen Salzmasse, die an der Luft sehr schnell Feuchtigkeit anzieht und kaum trocken erhalten werden kann. Verdunstet man die Goldauflösung nur bis zur schwachen Syrupsdicke, so erhält man salzsaures Goldchlorid,

das beim Erkalten in langen hellgelben Nadeln kryſtalliſirt.

Erklärung. Wenn Salzſäure und Salpeterſäure mit einander in Berührung kommen, ſo verbindet ſich 1 Antheil Sauerſtoff der letztern mit dem Waſſerſtoff der erſtern zu Waſſer, wodurch ſalpetrige Salpeterſäure gebildet und Chlor in Freiheit geſetzt wird. Dieſes tritt im Entwickelungsmomente mit dem Gold in Verbindung und bildet damit Goldchlorid; die ſalpetrige Salpeterſäure aber zerfällt in Salpetergas, welches entweicht, und in Salpeterſäure, die in dem vorhandenen Waſſer aufgelöſt bleibt. Letztere fährt fort, auf die noch unzerſetzte Salzſäure zu wirken, ſo lange, bis ſie ſelbſt ganz in Salpetergas verwandelt iſt. Da 1 Atom Salpeterſäure 5, 1 Atom Salpetergas aber nur 2 Atome Sauerſtoff enthält, ſo kann 1 Atom Salpeterſäure 3 Atome Salzſäure entwaſſerſtoffen oder in Chlor verwandeln; denn $NO^5 + 3\,ClH = NO^2 + 3\,Cl + 3\,HO$. Eine Miſchung aus Salzſäure und Salpeterſäure in dem angegebenen Verhältniſſe iſt daher als eine concentrirte Auflöſung von Chlor in Waſſer zu betrachten. Sie führt darum den Namen *Königswaſſer* (*Aqua regia*), weil ſie die Eigenſchaft hat, das Gold, welches ſonſt als der König der Metalle angeſehen wurde, aufzulöſen. Die ſalpetrige, d. h. die mit Salpetergas geſättigte Salpeterſäure wirkt nicht auf die Salzſäure.

Eigenſchaften. Das reine, neutrale Goldchlorid ($AuCl^3$) erſcheint als eine dunkele rubinrothe Salzmaſſe, die an der Luft zerflieſst und ſich daher ſehr leicht im Waſſer zu einer rothbraunen Flüſſigkeit auflöſt. Das ſaure Goldchlorid (welches wahrſcheinlich $AuCl^3 + ClH$ iſt) kryſtalliſirt in der angegebenen Form und zerflieſst an der Luft zu einer gelben Flüſſigkeit; es ſchmilzt in der Wärme leicht, giebt dabei Salzſäure und Waſſer aus und verwandelt ſich in neutrales Chlorid. Wird dieſes einige Zeit unter fleiſsigem Umrühren der Temperatur ausgeſetzt, bei welcher Zinn ſchmilzt, ſo entläſst es nach und nach 2 Atome Chlor und verwandelt ſich in Goldchlorür ($AuCl$). Letzteres bildet eine weiſse, etwas gelbliche Salzmaſſe, die ſich nicht in Waſſer auflöſt, von dieſem aber allmählig in Gold und Goldchlorid zerſetzt wird; in ſtärkerer Hitze zerfällt es in metalliſches Gold und Chlor, welches ein wenig Goldchlorid mit ſich führt. — Das Goldchlorid löſt ſich auch in Weingeiſt und Aether auf: die Auflöſung deſſelben in Aether war ehemals officinell und bekannt unter den Namen: *Aurum potabile* und *Tinctura auri*, und wird jetzt zum Vergolden polirter Stahlarbeiten angewendet. Jede Auflöſung des Gold-

chlorids wird durch das Licht nach und nach zerſetzt, wobei ſich das Gold metalliſch ausſcheidet und das Chlor in Salzſäure verwandelt. Organiſche Subſtanzen beſchleunigen dieſe Zerſetzung und einige Pflanzenſäuren, beſonders aber die Oxalſäure und deren Salze wirken auf das Goldchlorid, wie die Eiſenoxydulſalze (S. 73), d. h. ſie reduciren das Gold, unter Mitwirkung gelinder Wärme, faſt augenblicklich (dabei wird die Oxalſäure durch den Sauerſtoff des Waſſers in Kohlenſäure und das Chlor durch den Waſſerſtoff dieſer Flüſſigkeit in Salzſäure verwandelt: $AuCl^3 + 3\,CO^3 + 3\,HO = Au + 3\,CO^4 + 3\,ClH$). Das Zinnchlorür bildet mit dem Goldchlorid, wenn beide Salze in einer groſsen Menge Waſſers aufgelöſt ſind, einen purpurfarbenen Niederſchlag, welcher *Caſſius Goldpurpur* genannt und zum Färben des Glaſes und des Porzellans gebraucht wird. Die Haut und andere thieriſche Stoffe werden von der Goldſalzauflöſung purpurroth gefärbt.

Prüfung. Die Reinheit des Goldchlorids iſt leicht zu erkennen an ſeinem Verhalten in hoher Temperatur. Es muſs ſich nämlich beim ſtarken Erhitzen (in einer kleinen Glasröhre) vollſtändig und mit Entwickelung von Chlorgas reduciren und das Redukt muſs ſich wie reines metalliſches Gold erhalten (ſ. Prüfung des Goldes S. 74).

b) Natriumgoldchlorid. *Chloretum Auri cum Chloreto Natrii.*

Synonyme. Salzſaures Goldoxyd - Natron (*Aurum muriaticum natronatum*), *Figuier's* Goldſalz.

Geſchichte. *Javal* (*Annal. d. Chim. et de Phyſ.* T. 7. p. 346.) und *Figuier* (ebendaſ. T. 19. S. 191.) haben dargethan, daſs das Goldchlorid ſich mit dem Chlorkalium und Chlornatrium in beſtimmten Verhältniſſen zu Doppelchloriden verbinde, welche leicht kryſtalliſirbar, an der Luft beſtändig und nicht ſo leicht zerſetzbar ſind, wie dieſs das reine Goldchlorid iſt. Dieſe Eigenſchaften benutzte man, um das Goldchlorid, welches die Aerzte (ſeit 1810) wieder als ein ſehr wirkſames Heilmittel gegen die Syphilis erkannt haben, in pulveriger Form und von luftbeſtändiger Beſchaffenheit Behufs des mediciniſchen Gebrauchs darzuſtellen.

Darſtellung. Die neue preuſs. Pharmacopöe ſchreibt zur Darſtellung dieſes Goldpräparats vor: 6 Theile Gold in Königswaſſer (Salpeterſalzſäure) aufzulöſen, die Auflöſung mit 10 Theilen Chlornatrium (gereinigtem Kochſalz) zu vermiſchen und das

Ganze (in einer Glas - oder Porzellanſchale) bei gelinder Wärme zur Trockne abzudampfen. Man erhält ein gelbes Pulver, welches in einem verſchloſſenen Glaſe unter dem officinellen Namen: *Aurum muriaticum*, aufbewahrt wird. Das auf dieſe Art dargeſtellte Präparat iſt ein Gemenge von Natriumgoldchlorid und Kochſalz und enthält zuweilen, wenn in der Goldauflöſung noch unzerſetzte Salpeterſäure vorhanden war, ſalpeterſaures Natron. Man verhindert die Entſtehung dieſes Salzes, wenn die Goldauflöſung erſt für ſich bis zur Trockne abgedampft, das trockne Salz in deſtillirtem Waſſer aufgelöſt, die Auflöſung mit der vorgeſchriebenen Menge Kochſalz vermiſcht und wieder verdunſtet wird. Das reine Natriumgoldchlorid erhält man nach *Figuier* auf folgende Art: Man löſt 4 Theile Gold in Königswaſſer auf, verdampft die Auflöſung faſt bis zur Trockne, löſt das Präparat wieder in 32 Th. deſtillirtem Waſſer, fügt zu der Auflöſung 1 Th. reines Kochſalz und dampft das Ganze langſam ab, bis der Rückſtand nur noch 16 Theile beträgt, wo dann nach dem Erkalten das Doppelchlorid in regelmäſsigen Kryſtallen anſchieſst.

Eigenſchaften. Das nach *Figuier's* Vorſchrift dargeſtellte Natriumgoldchlorid kryſtalliſirt in orangefarbenen langen, 4ſeitigen Prismen, die an der Luft beſtändig ſind. Es ſchmilzt beim Erhitzeu mit Verluſt ſeines Kryſtallwaſſers, fängt erſt in der Rothglühhitze an, zerſetzt zu werden, und fordert zur gänzlichen Reduction des Goldes lang anhaltende Glühhitze. Es beſteht nach *Figuier* in 100 aus 69,3 Goldchlorid, 14,1 Chlornatrium und 16,6 Waſſer und iſt hiernach $AuCl^3 + NaCl + 8\ HO$, d. h. eine Verbindung von 1 Atom Goldchlorid ($AuCl^3 = 305,1$), 1 Atom Chlornatrium ($NaCl = 58,7$) und 8 Atomen Waſſer ($8\ HO = 8 \times 9 = 72$).

Prüfung. Das officinelle (mit Kochſalz gemengte) Natriumgoldchlorid muſs an der Luft trocken bleiben; wird es feucht, ſo enthält es Chlormagnium oder ſalpeterſaures Natron. Es muſs ſich ferner in Waſſer leicht und vollſtändig auflöſen und die Auflöſung darf von Eiſencyankalium weder blau, noch braunroth gefärbt oder gefällt werden. Der Goldgehalt kann ſowohl durch Glühen des Salzes, als auch durch Vermiſchen der Auflöſung deſſelben mit einer Auflöſung von Eiſenvitriol dargethan und nachher durch Wägen des ausge-

schiedenen, mit Wasser gewaschenen und getrockneten Goldes quantitativ bestimmt werden.

XIV. Chlor und Platin.

Platinchlorid und Platinchlorür.

Das Platinchlorid ($PtCl^2$) wird erhalten, wenn gereinigtes (aus Platinsalmiak dargestelltes, schwammiges) Platin in (fast bis zum Sieden erhitztem) Königswasser aufgelöst und die Auflösung bis zur Trockne abgedampft wird. Es bildet eine rothe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, Salzmasse, die beim Erhitzen Wasser ausgiebt und schwarzbraun wird. In der Hitze des geschmolzenen Zinns zerfällt es nach und nach in Chlor und Platinchlorür ($PtCl$). Letzteres bildet ein olivengrünes oder grünlichgraues, in Wasser unauflösliches Pulver, welches bei schwacher Glühhitze in seine Bestandtheile zersetzt wird. Auch Alkohol verwandelt, nach *Döbereiner's* Erfahrung, das Platinchlorid in Chlorür, wobei Chlorwasserstoffäther gebildet wird. Das auf diese Art erhaltene Chlorür ist in Weingeist auflöslich und stellt damit eine braune Flüssigkeit dar, womit man Glas spiegelglänzend verplatiniren kann (s. *Döbereiner* in *Schweigger-Seidel's* Jahrb. d. Chem. u. Phys. Jahrg. 1828. Hft 12. S. 414).

Das Platinchlorid hat eine grosse Neigung, sich mit Chlormetallen zu Doppelsalzen zu verbinden und zieht besonders Chlorkalium und Chlorammonium so stark an, dass es von jedem dieser Salze, so wie überhaupt von jedem Kali- und Ammoniaksalze, aus seiner Auflösung in Wasser und Weingeist zu einem citronengelben Pulver niedergeschlagen wird. Es dient daher als Reagens zur Entdeckung dieser Salze. Chlornatrium bildet mit dem Platinchlorid ein in Wasser und Alkohol auflösliches Doppelsalz, welches krystallisirbar ist und sowohl von Chlorkalium, als auch von Chlorammonium zersetzt wird. Jedes dieser Doppelchloride besteht aus gleichen Atomen Platinchlorid und Chloralkalimetall und es ist daher das Kaliumplatinchlorid $= PtCl^2 + KCl$, das Natriumplatinchlorid $= PtCl^2 + NaCl$ (im krystallisirten Zustande $19\frac{1}{4}$ Procent Krystallwasser enthaltend) und das Ammoniumplatinchlorid $= PtCl^2 + H^4NCl$. Das zweite und dritte dieser Doppelsalze werden als Arzneimittel vorgeschlagen, sind aber noch nicht officinell.

XV. Chlor und Ammonium.

Chlorammonium. *Chloretum Ammonii.*

Synonyme. Salzsaures Ammoniak (*Ammoniacum s. Ammonium muriaticum*), Salmiak (*Sal ammoniacum*).

Geschichte und Vorkommen. Das Chlorammonium ist seit den frühsten Zeiten bekannt: die Alten nannten es *Ammoniaksalz*, weil es in beträchtlicher Menge in der Nähe des Tempels des *Jupiter Ammons* in Afrika gefunden wurde. In der grössten Menge wurde es jedoch schon in den ältesten

Zeiten in Aegypten aus dem Rufse des verbrannten Kameelmiftes durch Sublimation dargeftellt und von dort aus durch den Handel nach Europa und Afien gebracht (f. *Haffelquift* in den fchwedifchen Abhdlgen Bd. 13. S. 266. und *Niebuhr's* Befchreibung einer Reife durch Arabien. Copenhagen 1774 Bd. 1. S. 152). *Tournefort* fcheint der Erfte gewefen zu feyn, welcher Ammoniak und Salzfäure als die Beftandtheile diefes Salzes erkannte, und *Boyle* ftellte zuerft daffelbe aus Harngeift (dem Deftillate des gefaulten Harns, beftehend aus Waffer und kohlenfaurem Ammoniak) und Salzfäure dar. *Baumé* in Frankreich und die Gebrüder *Gravenhorft* in Braunfchweig waren in Europa die Erften, welche Salmiak fabrikmäfsig bereiteten, und bald nachher entftanden faft in allen Ländern Europa's Salmiakfabriken. Ueber die Bereitung des Salmiaks fchrieben 1) *Alberti* (Anleitung zur Salmiakfabrikation. Berlin 1780), 2) *Göttling* (Chemifche Verfuche über eine verbefferte Methode, den Salmiak zu bereiten. Weimar 1782), 3) *Delkeskamp* (Chem. Unterf. der Salzmutterlaugen nebft einer Anweifung zur Bereitung des Salmiaks. Caffel 1794) und 4) *Hänle* (Chemifch-technologifche Abhandlung über den Salmiak. Frankfurt a. M. 1808). Das quantitative Verhältnifs der Beftandtheile diefes Salzes wurde von *Berzelius* und *Ure* (f. *Trommsdorff's* Journ. d. Pharm. Bd. 21. St. 2. S. 124. und *Buchner's* Repertor. f. d. Pharm. Bd. 9. S. 28.) ausgemittelt.

Vorkommen. Der Salmiak findet fich im Harn der Menfchen und im Mifte mehrerer Thiere, namentlich der Kameele, welche falzige Pflanzen freffen. Auch findet er fich in der *Nähe* der Vulcane, vorzüglich in der Tartarei, und in der Nähe von einigen brennenden Steinkohlenlagern.

Bildung. Der Salmiak ift das Produkt der Verbindung von gleichen Volumtheilen Ammoniak- und Salzfäuregas und entfteht augenblicklich, wenn beide Gasarten mit einander in Berührung kommen, oder wenn eine Auflöfung von ätzendem oder kohlenfaurem Ammoniak mit liquider Salzfäure, bis zur gegenfeitigen Sättigung, vermifcht wird. Auch wird derfelbe gebildet, wenn fchwefelfaures Ammoniumoxyd und Chlornatrium mit einander vermengt werden und das Gemenge entweder erhitzt oder in Waffer aufgelöft (und die Auflöfung zur Kryftallifation befördert) wird.

Darftellung. Der Salmiak wird nicht im Kleinen, fondern im Grofsen bereitet: der pharmaceutifche Chemiker hat denfelben Behufs des medicinifchen Gebrauchs blos zu reinigen. Das Verfahren, welches man bei der Fabrikation diefes Salzes befolgt, befteht darin, dafs man das auf die wohlfeilfte Art, entweder durch Deftillation des gefaulten Harns, oder durch Verkohlung der Knochen, gewonnene kohlenfaure Ammoniak in Waffer auflöft, die Auflöfung mit Salzmutterlauge, welche Chlormagnefium enthält, vermifcht, fo lange, bis kein Niederfchlag

mehr erfolgt, die Füſſigkeit zur Trockne abdampft und das trockne Salz, welches aus Chlorammonium und Chlormagneſium beſteht, der Sublimation unterwirft. Oder man filtrirt die Auflöſung des kohlenſauren Ammoniaks durch fein gepulverten Gyps, wodurch das kohlenſaure Ammoniak in ſchwefelſaures Ammoniak, der Gyps aber in kohlenſauren Kalk verwandelt wird, dunſtet das Filtrat dann zur Kryſtalliſation ab, vermengt das kryſtalliſirte ſchwefelſaure Ammoniak mit ($\frac{4}{5}$ ſeines Gewichtes) Kochſalz und erhitzt das Gemenge in ſteinernen Töpfen, welche mit Deckeln verſehen ſind, in einem Galeerenofen anfangs ſchwach, nach und nach ſtärker und zuletzt bis zum Glühen, wodurch, in Folge eines Austauſches der Beſtandtheile der mit einander vermengten Salze, Salmiak und ſchwefelſaures Natron gebildet werden (wie aus der Formel: $H^4NO + SO^3 + HO) + NaCl = H^5NCl + HO + (NaO + SO^3)$ hervorgehet): erſterer ſublimirt ſich und letzteres bleibt zurück. Zuweilen ſtellt man den Salmiak blos durch Kryſtalliſation dar, indem man das mit Kochſalz vermengte ſchwefelſaure Ammoniak in Waſſer auflöſt und die Auflöſung zum Kryſtalliſiren abdampft, wo dann zuerſt der Salmiak und zuletzt das ſchwefelſaure Natron anſchieſst; — aber der auf dieſe Art erhaltene Salmiak iſt nie ſo rein, wie der durch Sublimation gewonnene und er ſollte daher weder zum mediciniſchen, noch zum pharmaceutiſch-chemiſchen Gebrauche verwendet werden dürfen. Selbſt der ſublimirte Salmiak iſt nicht immer ganz rein, ſondern enthält oft kohlige Theile und, wenn zu ſeiner Bereitung Salzmutterlauge angewendet worden, Bromammonium. Man pflegt daher allen zum mediciniſchen Gebrauche beſtimmten Salmiak zu reinigen, was auf folgende Art geſchieht: Man bringt in einer Schale von Porzellan deſtillirtes Waſſer zum Kochen und trägt in daſſelbe zerſtoſsenen ſublimirten Salmiak ſo lange, als noch etwas aufgelöſt wird. Die Auflöſung wird kochend heiſs in eine Porzellanſchale filtrirt und an einem kühlen Orte der Kryſtalliſation überlaſſen. Nach etwa 24 Stunden gieſst man die Flüſſigkeit von den Kryſtallen ab, erhitzt dieſelbe wieder bis zum Kochen, löſt in ihr abermals ſo viel Salmiak auf, als ſie aufzunehmen vermag, und verfährt mit der Auflöſung wieder wie vorher. Sämmtlich erhaltene Kryſtalle

des Salmiaks werden auf Fliesspapier an warmer Luft gut getrocknet und unter einem der officinellen Namen: *Ammonium muriaticum depuratum*, *flores salis ammoniaci* aufbewahrt. Die von der letzten Krystallisation zurückbleibende Flüssigkeit wird zur Trockne abgedampft und das trockne Salz als unreiner Salmiak zur Bereitung der Ammoniakflüssigkeit benutzt.

Eigenschaften. Der Salmiak bildet im sublimirten Zustande eine zähe, farblose, durchscheinende Masse von 1,45 spec. Gewichte (kommt als solche im Handel in mehr oder weniger dicken convex-concaven Scheiben vor.) Er krystallisirt meistens in fonderartigen Krystallen und zuweilen in Cuben oder Octaëdern (kommt krystallisirt und zusammengestampft in Zuckerhutform unter dem Namen *Braunschweiger Salmiak* vor). Er ist an der Luft beständig und verwandelt sich in hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen oder dadurch zersetzt zu werden, in Dampf, welcher sich schnell verdichtet, und ist daher sublimirbar. Er löst sich in 2,72 Theilen kaltem und gleichen Theilen kochendheissem Wasser auf; auch in Weingeist ist er auflöslich. Sein Geschmack ist scharf salzig und stechend. Chlorwasser zersetzt ihn unter Entwickelung von Stickgas, wobei Salzsäure gebildet wird. Die Alkalimetalle, so wie auch Zink und Eisen entziehen ihm in hoher Temperatur das Chlor und machen das Ammonium frei, welches aber im Augenblick seines Freiwerdens in 2 Volumtheile Ammoniakgas und 1 Volumen Wasserstoffgas zerfällt. Von den oxydirten Salzbasen wird er zersetzt, wobei er 16,8 Procent Wasser und 31,83 Procent Ammoniak ausgiebt. Er besteht aus gleichen Atomen Ammonium und Chlor (oder Ammoniak und Salzsäure) hat daher die chemische Formel H^4NCl (oder $H^3N + ClH$) und die Verhältnisszahl 53,4.

Prüfung. Der Salmiak besitze die angeführten Eigenschaften, sey nämlich ganz farblos; verflüchtige sich in der Hitze, ohne einen Rückstand zu lassen; löse sich in $2\frac{1}{2}$ Th. kalten Wassers auf und werde im aufgelösten Zustande weder von Hydrothionwasser, noch von Eisencyankalium gefärbt oder gefällt.

Der Salmiak verbindet sich mit verschiedenen Chloriden zu Doppelsalzen und bildet z. B.

1) mit *Chlormagneſium* ein Salz ($MgCl + H^4NCl$), welches leicht kryſtalliſirt und 6 Theile Waſſer zur Auflöſung fordert;

2) mit *Zinnchlorür* den in milchweiſsen Säulen kryſtalliſirenden *Zinnſalmiak* ($SnCl + H^4NCl$);

3) mit *Platinchlorid* das in Waſſer faſt unauflösliche Ammonium-Platinchlorid oder den *Platinſalmiak* ($PtCl^2 + H^4NCl$) ſ. S. 357 und

4) mit *Queckſilberchlorid* das in Waſſer überaus leicht auflösliche *Ammoniumqueckſilberchlorid*, welches früher unter den Namen *Alembrothſalz* und *Salz der Weisheit* (*Sal ſapientiae*) bekannt war. Dieſes Salz wird gewöhnlich auf die Art bereitet, daſs man gleiche Theile Queckſilberchlorid und Salmiak mit einander in Waſſer auflöſt und die Auflöſung zur Kryſtalliſation befördert, wo zuerſt Salmiak (weil dieſer im Ueberſchuſs vorhanden iſt) und dann das Alembrothſalz in platten rhomboidiſchen und 6ſeitigen Säulchen oder Nadeln kryſtalliſirt. Es beſteht nach *Soubeiran* (ſ. *Geiger's* Magazin Bd. 15. S. 134) aus 1 Atom Queckſilberchlorid und 2 Atomen Salmiak, hat alſo die chemiſche Formel $HyCl^2 + 2 H^4NCl$. Eine Auflöſung von 24 Gran Queckſilberchlorid und eben ſo viel Salmiak in 24 Unzen deſtillirtem Waſſer iſt officinell und bekannt unter dem Namen: *Liquor hydrargyri muriatici corroſivi.* Anderweite officinelle Verbindungen des Salmiaks ſind folgende.

1) Ammoniumeiſenchlorid. *Chloretum Ammonii cum Sesquichloreto Ferri.*

Dieſes Salz, welches unter den Namen: *Eiſenſalmiak, eiſenhaltiges ſalzſaures Ammoniak* (*Ammonium muriaticum ferruginoſum ſ. martiatum*) *eiſenhaltige Salmiakblumen* (*Flores Salis ammoniaci martiales*) bekannt iſt, gehört eigentlich nicht zu den Doppelſalzen, ſondern zu den ſalzigen Synſomazien, d. h. zu denjenigen Doppelſalzverbindungen, deren nächſte Beſtandtheile (Salze) nicht chemiſch, ſondern nur mechaniſch und in unbeſtimmten oder veränderlichen Verhältniſſen mit einander verbunden ſind. Es iſt ſeit dem 15ten Jahrhundert bekannt und wurde ehemals auf die Art bereitet, daſs man reguliniſches Ei-

ſen (Eiſenfeile) oder deſſen Oxyd, wie z. B. Blutſtein, Calcothar oder auch Eiſenchlorür mit Salmiak ſublimirte. Jetzt bereitet man es auf naſſem Wege, indem man eine Auflöſung von Salmiak in Waſſer mit einer Auflöſung von Eiſenchlorid vermiſcht und die gemiſchte Flüſſigkeit entweder bis zur Kryſtalliſation, oder gleich zur Trockne abdampft. Nach der neuen preuſs. Pharmacopöe ſoll man 8 Unzen gereinigten Salmiak und $1\frac{1}{2}$ Unzen Eiſenchloridflüſſigkeit (*Liquor Ferri muriatici oxydati*) von 1,495 bis 1,505 ſpec. Gewichte, welche nach der S. 377 gegebenen Vorſchrift bereitet werden, in einer hinreichenden Menge deſtillirten Waſſers auflöſen, die filtrirte Auflöſung verdunſten, was in einer Porzellanſchale und bei ſehr gelindem Feuer geſchehen muſs, dann der Kryſtalliſation überlaſſen und dieſe Operation (des Verdunſtens und Kryſtalliſirens) ſo lange wiederholen, als deutliche Kryſtalle erhalten werden. Man erhält auf dieſe, zuerſt von *Roloff* (ſ. Berlin. Jahrb. f. d. Pharmac. 1804. S. 259) angegebene Art das Salz in ſchönen pomeranzengelben (oder feuerrothen) Kryſtallen, welche geſammelt, auf Flieſspapier getrocknet, dann zerrieben und in einem, mit einem Glasſtöpſel gut verſchloſſenen, Glaſe an einem dunkeln Orte aufbewahrt werden. — *Geiger* (ſ. deſſen Handbuch der Pharmacie, 3te Auflage. S. 483) läſst 1 Th. trocknes Eiſenchlorid(hydrat), in der kleinſten Menge Waſſers aufgelöſt, mit 3 Th. Salmiak und 6 Th. Waſſer bis zum Sieden erhitzen, die Flüſſigkeit um $\frac{1}{3}$ verdunſten und ganz langſam erkalten, wo dann der Eiſenſalmiak in dunkelrothen Kryſtallen anſchieſst. Dieſe werden von der überſtehenden Flüſſigkeit getrennt, mit etwas Weingeiſt abgeſpült, auf Flieſspapier getrocknet und aufbewahrt. Die abgegoſſene Flüſſigkeit kann aufs Neue mit etwas Salmiak verſetzt und auf dieſe Art noch ein oder mehrere Male auf Eiſenſalmiak bearbeitet werden. — Nach den durch Verſuche gewonnenen Erfahrungen von *Bucholz* (ſ. Berl. Jahrb. f. Pharmac. 1806. S. 176 ff.) kann dieſes Präparat weder durch Sublimation, noch durch Kryſtalliſation, ſondern blos durch Abdampfen der mit Eiſenchlorid vermiſchten Salmiakauflöſung bis zur ſtaubigen Trockne von ganz gleichförmiger Beſchaffenheit und von ſtets gleichem Gehalte an Eiſenchlorid erhalten werden. *Bucholz* ſchreibt daher

vor, die Auflöſung von 1 Th. Eiſenchlorid(hydrat) und 16 Th. Salmiak in einer Porzellanſchale, unter beſtändigem Umrühren mit einem Spatel von Porzellan oder Glas bis zur vollkommenen Trockne abzudampfen und das ſo erhaltene trockne Salz im fein zerriebenen Zuſtande in einem, mit eingeriebenem Glasſtöpſel verſchloſſenen, Glaſe aufzubewahren.

Der Eiſenſalmiak erſcheint im ſublimirten Zuſtande als eine ſtrahlige, ſchichtweiſe ungleich (hell- und dunkelbraun) gefärbte Maſſe. Im kryſtalliſirten Zuſtande ſtellt er ſchöne feuer- oder rubinrothe Rhomböïden dar, welche ziemlich luftbeſtändig ſind. Das durch Evaporation gewonnene Präparat bildet eine pomeranzengelbe Salzmaſſe, die an der Luft feucht wird.

Prüfung. Die preuſs. Pharmacopöe verlangt, daſs der Eiſenſalmiak ſich in 3 Theilen Waſſer auflöſe, ohne eine zu groſse Menge Bodenſatz (baſiſches Eiſenchlorid) zurückzulaſſen. — Daſs er übrigens die Eigenſchaften des Salmiaks und die des Eiſenchlorids (vereint) beſitzen und frei von Kupfer, ſo wie von Chlorkalium u. ſ. w. ſeyn muſs, verſteht ſich von ſelbſt.

2) Baſiſches Ammoniumqueckſilberchlorid.

Wenn eine Auflöſung von Queckſilberchlorid in Waſſer mit Aetzammoniak vermiſcht wird, ſo erfolgt ein weiſser, in Waſſer unauflöslicher Niederſchlag, welcher nach *Hennel* und *Mitſcherlich d. j.* (ſ. *Poggendorff's* Annalen d. Phyſ. Bd 9. S. 387 und Bd 16. S. 41) aus 1 Atom Queckſilberoxyd und 1 Atom Chlorammonium zuſammengeſetzt (alſo $HyO^2 + H^4NCl$) iſt. Dieſe Verbindung, welche bereits im 13ten Jahrhundert von *Lull* entdeckt wurde, iſt officinell und bekannt unter den Namen: *Mercurius praecipitatus albus* (weiſser Queckſilberpräcipitat), *Mercurius cosmeticus*, *Hydrargyrum ammoniato-muriaticum*, *Oxydum hydrargyricum cum Chloreto Ammonii.* Das einfachſte und zweckmäſsigſte Verfahren, dieſes Präparat darzuſtellen, beſteht darin, daſs man Queckſilberchlorid in der 20fachen Gewichtsmenge kalten deſtillirten Waſſers auflöſt und die Auflöſung allmählig und unter öfterm Umrühren mit Aetzammoniakflüſſigkeit vermiſcht, ſo lange als noch ein weiſser pulveriger Niederſchlag erfolgt, oder bis die Flüſſigkeit an-

fängt, alkalifch zu reagiren (das Curcumapapier braunroth zu färben). Man trennt dann den Niederfchlag von der überftehenden Flüffigkeit durch ein Filter, wäfcht ihn einigemal mit kaltem deftillirten Waffer aus, trocknet ihn zwifchen Druckpapier und bewahrt ihn an einem dunkeln Orte auf. — Eine andere Methode der Darftellung des genannten Präparats ift folgende zuerft von *Lemery* (f. deffen *Curfus chemic.* Dresden 1754. S. 294—304) empfohlene. Man löft gleiche Theile Queckfilberchlorid und Salmiak in der 8fachen Gewichtsmenge heifsen deftillirten Waffers auf, filtrirt die Auflöfung und vermifcht fie nach dem Erkalten allmählig mit einer Auflöfung von kohlenfäuerlichem Natron in deftillirtem Waffer fo lange, als ein ganz weifses Pulver niedergefchlagen wird. Wendet man eine zu grofse Menge Natronauflöfung an, mehr als zur Präcipitation erforderlich ift, fo verliert der Niederfchlag feine fchöne weifse Farbe, die jedoch durch Zufatz einer Auflöfung von Salmiak wieder hergeftellt werden kann. Man ftellt hierauf das Ganze zum Abfetzen des Niederfchlags bei Seite, giefst die überftehende Flüffigkeit davon ab, wäfcht das Präcipitat mit deftillirtem oder auch gemeinem Waffer gehörig aus und trocknet es auf die angezeigte Art zwifchen Druckpapier.

Das nach der erften oder zweiten Methode erhaltene bafifche Ammoniumqueckfilberchlorid bildet ein in Waffer unauflösliches weifses Pulver von widerlich fcharf-metallifchem Gefchmack, welches bei lang dauernder Berührung mit Waffer partiell zerfetzt und gelblich wird, dadurch, dafs es an diefes etwas Salmiak entläfst. In hoher Temperatur wird es unter Entwickelung von Stickgas, Waffer und Ammoniakgas zerfetzt und dabei ganz in Queckfilberchlorür verwandelt. Aetzkali entwickelt aus ihm Ammoniak, fcheidet Queckfilberoxyd aus und macht es gelb. Salzfäure löft es vollftändig auf und bildet damit eine Art von Alembrothfalz.

Erklärung. Wir nehmen an, dafs in der Ammoniakflüffigkeit das Ammoniak als Ammoniumoxyd enthalten fey, und dafs durch die Reaction des letztern auf das Queckfilberchlorid 1 Atom Queckfilberoxyd und 2 Atome Chlorammonium gebildet werden (denn $HyCl^2 + 2\ H^4NO = HyO^2 + 2\ H^4NCl$). Erfteres verbindet fich im Bildungsmomente mit 1 Atom des letztern zu bafifchem Ammoniumqueckfilberchlorid, welches als eine in Waffer unauflösliche Materie

ſich ausſcheidet, während das zweite Atom des Chlorammoniums in dem vorhandenen Waſſer aufgelöſt bleibt. Die Affinität zwiſchen Queckſilberoxyd und Chlorammonium iſt ſo groſs, daſs beide ſich faſt unter allen Umſtänden, wo ſie ſich begegnen, mit einander verbinden. Reibt man z. B. (1 Atom) Queckſilberchlorid mit einem Ueberſchuſſe (4 Atomen) von neutralem kohlenſauren Kali und etwas Waſſer zuſammen und verdünnt das Gemenge, wenn es teigartig und pomeranzenfarben geworden, mit einer gröſsern Menge Waſſers, ſo erhält man Queckſilberoxyd, welches ſich als ein ſchweres rothes Pulver ausſcheidet und abſetzt, und eine waſſerklare Flüſſigkeit, die ſich an der Luft mit einer gelben Haut bedeckt, beim Erhitzen Kohlenſäuregas ausgiebt und ein aus lauter glänzenden Blättchen beſtehendes flohfarbenes Pulver, nämlich baſiſches Queckſilberchlorid, fallen läſst, alſo Queckſilberoxyd mit Phosgenſäure verbunden enthält. Erhitzt man das ausgeſchiedene rothe Queckſilberoxyd mit einer Auflöſung von Salmiak, oder vermiſcht man die von demſelben abfiltrirte Flüſſigkeit mit dieſer Auflöſung oder mit Aetzammoniak, ſo wird, in beiden Fällen, faſt augenblicklich baſiſches Ammoniumqueckſilberchlorid gebildet. Eben ſo wird das auf pyrochemiſchem Wege gebildete Queckſilberoxyd von Salmiakauflöſung im dieſes Salz verwandelt.

Prüfung. Dieſes Präparat ſei ſchön weiſs, nie gelblich oder grau, verflüchtige ſich beim Erhitzen vollſtändig, gebe mit Aetzkalilauge gerieben Ammoniak aus und löſe ſich in Salzſäure ohne Aufbrauſen und ohne Rückſtand auf.

c) *Von den Chlormetalloxyden.*

Chlor und Alkalimetalloxyde.

Javelliſche Lauge, Chlorkalk.

Die ſehr verdünnten Auflöſungen der Alkalien und die Hydrate alkaliſcher Erden abſorbiren bei niederer Temperatur eine ſehr groſse Menge Chlorgas, und bilden mit demſelben Verbindungen, welche man wegen ihrer Eigenſchaft, zu bleichen, im Allgemeinen *Bleichſalze* nennt. Man kennt die chemiſche Natur dieſer Salze noch nicht genau: die meiſten Chemiker betrachten ſie als Verbindungen von Chlor mit unzerſetzter Salzbaſis, während *Berzelius* ſie für chlorigſaure Salze hält, aus Gründen, die er ausführlich im 8ten Jahrgange ſeines Jahres-Berichtes über die Fortſchritte der phyſ. Wiſſenſchaften S. 153 bis 170 dargelegt hat.

Darſtellung. Man erhält das Chlorkali und Chlornatron, wenn man in eine Auflöſung von 1 Theil kohlenſäuerlichem Kali oder 2 Th. kryſtalliſirtem kohlenſäuerlichen Natron in 12 Theilen Waſſer ſo lange Chlorgas ſtreichen läſst, bis dieſes nicht mehr abſorbirt wird, worauf man die Flüſſigkeit ei-

nige Minuten lang schüttelnd bewegt, damit die frei gewordene Kohlensäure entweichen und das noch in der Flüssigkeit mechanisch aufgelöste Chlor von dem Alkali vollends gebunden (absorbirt) werde. Ein noch zweckmäfsigeres Verfahren, die Chloralkalien darzustellen, besteht darin, dafs man zu einer Auflösung von Chlorkalk in Wasser eine Auflösung von kohlensäuerlichem Alkali (Kali oder Natron) setzt, so lange als noch ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk erfolgt, worauf man die Flüssigkeit durch Ruhe sich klären läfst, dann dieselbe von dem Bodensatze abgiefst und in einer Flasche an einem dunkeln und kühlen Orte unter dem Namen: *Chlorkali-* oder *Chlornatronflüssigkeit* (*Javellische Lauge*) aufbewahrt.

Der Chlorkalk wird im Kleinen auf die Art bereitet, dafs man in staubig trocknes Kalkhydrat Chlorgas leitet, entweder so lange, als dieses von jenem absorbirt wird, oder so viel als zur Bildung eines basischen Chlorkalks, welcher aus 2 Atomen Kalkhydrat und 1 Atom Chlor besteht, erforderlich ist. Man führt den äufsern Schenkel der Gasleitungsröhre, durch welche man das (auf die oben S. 22 angegebene Art entwickelte) Chlorgas ausströmen lassen will, bis auf den Boden eines engen hohen Cylinderglases, bedeckt den Boden dieses Glases 1 bis 1½ Zoll hoch mit kleinen Stücken Kreide (damit das Chlorgas beim Ausströmen vertheilt und die Röhre durch das Kalkhydrat nicht verstopft werde), füllt letzteres dann bis auf die Hälfte oder ¾ seines Raumes mit Kalkhydrat und schreitet hierauf zur Entwickelung des Chlors. Eine Mischung von 15 Th. Kochsalz, 11 Th. Braunstein, 24 Th. Schwefelsäure und 12 Th. Wasser giebt so viel Chlorgas aus, dafs damit 18 Th. Kalkhydrat in basischen Chlorkalk verwandelt werden können. Damit die Operation — der Prozefs der Bildung dieses Salzes — gut gelinge, schüttet man das Kalkhydrat ganz locker in das Cylinderglas, umgiebt dieses mit kaltem Wasser und läfst das Chlorgas nur bei sehr gelindem Feuer, möglichst langsam, sich entwickeln. Wird die Gasleitungsröhre warm oder heifs und sammelt sich in derselben Wasser an, so ist die Operation beendigt. Man schüttet dann den pulverigen Inhalt des Cylinders aus, schlägt ihn durch ein Spansieb, damit er gleichförmig gemengt und von der Kreide gesondert werde, und bewahrt ihn in Fla-

schen an einem dunkeln Orte zum Gebrauche auf. — Ueber die Bereitung des Chlorkalks im Grofsen findet man ausführliche Belehrung in der deutschen Uebersetzung von *Ure's* Handwörterbuch der praktischen Chemie. Weimar 1824. S. 343—347.

Eigenschaften. Die Auflösung von Chlorkali und Chlornatron ist farblos (erscheint sie roth, so enthält sie Chlormangan), riecht eigenthümlich, dem Chlor ähnlich, schmeckt herb alkalisch, zerstört, besonders im erwärmten Zustande, die organischen Farben, giebt beim Vermischen mit Schwefelsäure oder Salzsäure Chlorgas aus, oxydirt Schwefel, Phosphor und die meisten Erzmetalle, selbst das Quecksilber, löst Gold auf und zersetzt das Ammoniak und die Hydrothionsäure. Der Chlorkalk erscheint als ein weifses Pulver, welches schwach nach Chlor riecht, schrumpfend bitter schmeckt und sich leicht in Wasser auflöst, wobei der überschüssige Kalk zurückbleibt. Die Auflösung ist farblos, reagirt alkalisch, verhält sich übrigens wie die Chlorkali- und Chlornatronflüssigkeit, und unterscheidet sich von dieser nur darin, dafs sie von Kohlensäure partiell zersetzt wird, so dafs ein Theil Kalk als kohlensaurer Kalk niederfällt, während Chlor frei wird: stärkere Säuren zersetzen die Auflösung total. Weingeist wird von trocknem Chlorkalk in Chlor- und Chlorwasserstoffäther verwandelt. Diese 3 Chlorverbindungen können durch die Formeln KOCl, NaOCl und CaOCl ausgedrückt und als Verbindungen von Alkalimetallen mit Chloroxydul betrachtet werden. Die Bestandtheile des letztern sind aber so locker miteinander verbunden, dafs schon die Wärme von + 30 bis 35° Cels. hinreicht, sie von einander zu trennen: aus diesem Grunde kann jedes Chloralkali durch einen geringen äufsern materiellen Anlafs bestimmt werden, entweder seinen Sauerstoff, oder sein Chlor zu entlassen und sich im ersten Falle in Chlorid, im letztern aber in Oxyd zu verwandeln. Die Leichtigkeit, mit welcher die Chloralkalien bald in Sauerstoff und Chloride, bald in Chlor und Oxyde zerfallen, erklärt die verschiedenen Wirkungen, welche dieselben auf die verschiedenen Substanzen äufsern, die mit ihnen in Berührung kommen.

Prüfung. Die im Wasser gelösten Chloralkalien müssen Chlor in Gasform ausgeben, wenn sie bei + 10° bis 20°

Cels. mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure vermischt werden. Ihr Gehalt an Chlor wird nach der Menge der schwefelsauren Indigoauflösung geschätzt, die von ihnen entfärbt wird. Man kann diese Auflösung leicht zu einer ziemlich sichern Normal-Probeflüssigkeit, d. h. zu einem Chlorometer machen, wenn man die Menge derselben ausmittelt, welche von einer gegebenen Quantität Chlor entfärbt wird. Von dem basischen Chlorkalk kann man verlangen, dafs 10 Gran desselben in ihrer entfärbenden Wirkung der Bleichkraft von 3 bis $3\frac{3}{4}$ Kubikzoll Chlorgas gleich kommen. Ueber *Gay-Lussac's* und andere Chlorometer s. *Geiger's* Magazin Bd. 7. S. 180. Bd. 15. S. 179 und Bd. 25. S. 73. Ueber die Anwendung der Chloralkalien zum Bleichen der Pflanzenfaser (der Baumwolle, des Flachses, Hanfes u. s. w.), zur Zerstörung stinkender Effluvien oder schädlicher Ausdünstungen u. s. w. s. *Stralingh* über die Bereitung, die Verbindungen und die Anwendung des Chlors, aus d. Holländ. übers. von *Kaiser*. Ilmenau 1820.

d) *Von den Jodmetallen.*

I. Jod und Kalium.

Jodkalium. *Jodetum Kalii.*

Synonyme. Hydriodsaures oder jodwasserstoffsaures Kali (*Kali hydroiodicum s. Hydroiodas Kalicus*), Kaliumjodür.

Darstellung. Dieses Salz könnte, wenn das Kalium wohlfeil wäre, unmittelbar aus seinem Bestandtheilen, nämlich Jod und Kalium, zusammengesetzt werden, denn beide vereinigen sich auf trocknem Wege überaus leicht, mit Feuerentwickelung, zu einer völlig neutralen Verbindung. Man stellt es aber entweder durch Neutralisation der Jodwasserstoffsäure mit Kali oder durch Behandlung des Jods mit Kaliauflösung dar. Das letztere Verfahren ist das einfachste und vortheilhafteste, und wird auch von der neuen preufs. Pharmacopöe vorgeschrieben. Nach derselben wird in die mit einer gleichen Menge destillirten Wassers verdünnte und in einer Porzellanschale gelinde erwärmte Aetzkaliflüssigkeit (*Liquor Kali caustici*) von 1,33—1,34 spec. Gewichte, welche frisch bereitet oder völlig kohlensäurefrei seyn mufs, unter fleifsigem Umrühren so lange (zerriebenes) Jod eingetragen, als dieses aufgelöst und entfärbt wird, und bis zuletzt die Farbe nicht mehr verschwindet, sondern die Flüssigkeit hellbraunroth erscheint und nicht mehr alkalisch reagirt. Bei dieser Behand-

lung der Kalilauge mit Jod bildet ſich Jodkalium, welches, mit einem kleinen Ueberſchuſſe von Jod begabt, in dem vorhandenen Waſſer aufgelöſt bleibt, und jodſaures Kali, welches ſich als ein weiſses ſandartiges Pulver ausſcheidet. Man gieſst die, das Jodkalium enthaltende Flüſſigkeit von dieſem Salze ab, verdunſtet ſie zur Trockne und ſchmilzt die trockne Salzmaſſe in einer Retorte oder in einem Glaskolben, um das noch in ihr enthaltene jodſaure Kali zu zerſtören. Das zuerſt erhaltene jodſaure Kali kann entweder als ſolches aufbewahrt oder durch ſchwaches Glühen ebenfalls in Jodkalium verwandelt werden, wobei als Nebenprodukt ſehr reines Sauerſtoffgas erhalten wird. Nach der preuſs. Pharmacopöe ſoll man die durch Sättigung der Kalilauge mit Jod erhaltene Salzmaſſe abdampfen und $\frac{1}{4}$ Stunde lang gelinde glühen, ohne das jodſaure Kali zuvor davon zu trennen; aber die Maſſe kocht und ſpritzt dann beim Schmelzen und man hat die Mühe, nach und nach das ganze Schmelzgefäſs bis zum ſchwachen Glühen zu erhitzen, damit auch die aufgeſpritzten Theile der Salzmaſſe in Fluſs kommen. — (Am beſten eignet ſich zum Schmelzen dieſer Salzmaſſe ein Glaskolben, der, in einem Drathkorbe ruhend, dem freien Feuer, welches anfangs nur ſchwach ſeyn darf, ausgeſetzt und ſo geſtellt wird, daſs der Hals deſſelben nicht aufrecht, ſondern unter einem Winkel von 45° geneigt iſt, bei welcher Stellung nichts herausſpritzen und verloren gehen kann). Das geſchmolzene Jodkalium wird nach dem Erkalten in deſtillirtem Waſſer aufgelöſt und die filtrirte Auflöſung durch langſames Verdampfen zur Kryſtalliſation befördert. Sollte ſie alkaliſch reagiren, ſo muſs ſie durch Zuſatz von Jodwaſſerſtoffſäure neutral gemacht werden. Die Kryſtalle des Jodkaliums werden auf Druckpapier getrocknet und in einem gut verſchloſſenen Glaſe aufbewahrt.

Man hat noch verſchiedene andere Methoden, das Jodkalium zu bereiten, in Vorſchlag gebracht; aber keine derſelben iſt einfacher oder vortheilhafter, als die hier beſchriebene. So haben z. B. *Taddei* und *Brandes* vorgeſchlagen, Jod in wäſſerigem Weingeiſt (von 0,87 ſpec. Gewichte) aufzulöſen und dieſe Auflöſung ſo lange mit einer weingeiſtigen Auflöſung

von Schwefelkalium zu verſetzen, als noch ein Niederſchlag von Schwefel entſteht, oder bis die Jodauflöſung faſt ganz entfärbt iſt, hierauf die Flüſſigkeit zu filtriren und das Filtrat, welches eine Auflöſung von Jodkalium in Weingeiſt darſtellt, abzudampfen. Aber das nach dieſer Methode bereitete Jodkalium iſt nicht rein, denn es enthält etwas Jodkohlenſtoff, Jodſchwefel und Stinkharz (eine Art von Schwefelwaſſerſtoffäther). Dieſe fremdartigen Stoffe können zwar durch ſchwaches Glühen des Salzes zerſtört werden, aber man erhält dann ein Jodkalium, welches ſehr ſtark alkaliſch reagirt und daher wieder mit Jodwaſſerſtoffſäure neutraliſirt werden muſs, ehe es kryſtalliſirt wird. — Eine andere, von *Baup* empfohlene, Methode der Darſtellung des Jodkaliums iſt folgende: Man reibt in einer geräumigen Porzellanſchale 2 Theile Jod mit 1 Theil Eiſenfeile und 6 bis 8 Theilen Waſſer zuſammen, wodurch eine Auflöſung von Eiſenjodür erhalten wird, die, wenn ſie ganz farblos oder ſchwach grün gefärbt erſcheint, filtrirt, mit 12 bis 16 Theilen Waſſer verdünnt und mit einer Auflöſung von kohlenſäuerlichem Kali verſetzt wird ſo lange, als dadurch ein Niederſchlag entſteht, welcher kohlenſaures Eiſenoxydul iſt. Die Flüſſigkeit, welche jetzt Jodkalium aufgelöſt enthält, wird von dem Niederſchlage abfiltrirt und durch Verdampfen bei gelinder Wärme zum Kryſtalliſiren gebracht. Der auf dem Filter geſammelte Niederſchlag muſs, um nichts von dem Jodkalium zu verlieren, einige Male mit deſtillirtem Waſſer ausgelaugt und die Lauge mit dem erſten Filtrat vermiſcht abgedampft werden. Reagirt die Flüſſigkeit alkaliſch, was faſt immer der Fall iſt, weil man bei der Zerſetzung des Eiſenjodürs ein wenig kohlenſaures Kali im Ueberſchuſs anwenden muſs, um alles Eiſen auszufüllen, ſo wird ſie mit Jodwaſſerſtoffſäure neutraliſirt.

Man hat vorgeſchlagen, das Jodkalium durch Auflöſen deſſelben in Weingeiſt von dem beigemiſchten kohlenſauren Kali zu befreien, und den Weingeiſt durch Deſtillation der Auflöſung wieder zu trennen. Aber dieſe Reinigungsmethode iſt fehlerhaft, denn das Jodkalium zerſetzt etwas Weingeiſt und nimmt aus demſelben entweder Doppeltkohlenwaſſerſtoff oder Kohlenſtoff in ſich auf, damit eine Verbindung bildend, die beim Glühen Kohle frei werden

läſst und wieder baſiſch wird. Hat man keine Jodwaſſerſtoffſäure vorräthig, um damit die Auflöſung des Jodkaliums zu neutraliſiren, ſo verſetze man die Auflöſung mit ſo viel Jod, daſs ſie eine braune Farbe erhält, und laſſe dann ſo lange Hydrothionſäuregas einſtrömen, bis ſie wieder ganz farblos iſt. Die ſo behandelte Salzauflöſung wird nun erhitzt, filtrirt und abgedampft. Auch Jodammonium kann zum Neutraliſiren des Jodkaliums gebraucht werden, denn Jodammonium und kohlenſaures Kali zerſetzen ſich gegenſeitig ſo, daſs erſteres in kohlenſaures Ammoniak und letzteres in Jodkalium verwandelt wird.

Erklärung. Wenn Jod und (trocknes) Kali in hoher Temperatur auf einander wirken, ſo wird Sauerſtoffgas entwickelt und Jodkalium gebildet. Dieſer Erfolg beweiſt, daſs das Kali vom Jod zerſetzt wird, woraus hervorgeht, daſs Kalium und Jod ſich gegenſeitig ſtärker anziehen, als Kalium und Sauerſtoff. Dieſe ſtärkere Affinität zwiſchen Kalium und Jod äuſsert ſich auch auf naſſem Wege: kommt alſo Jod mit Kali, welches in Waſſer aufgelöſt iſt, in Berührung, ſo verbindet ſich erſteres mit der metalliſchen Grundlage des letztern zu Jodkalium; der vom Jod verdrängte Sauerſtoff wird aber nicht frei, ſondern geht vom Kalium auf einen Theil Jod über, welcher dadurch in Jodſauerſtoffſäure (Jodſäure) verwandelt wird und ſich mit einem Theile unzerſetzten Kali's zu jodſaurem Kali verbindet, welches ſich, wegen ſeiner ſchweren Löslichkeit in Waſſer, kleinkryſtalliſch ausſcheidet. 6 Atome Kali und 6 Atome Jod bilden mit einander 5 Atome Jodkalium und 1 Atom jodſaures Kali, denn $6\,KO + 6\,J = 5\,KJ + KJO^{6}$. Die Verwandtſchaft, durch welche das Jod oxydirt wird, iſt zuſammengeſetzt aus der Affinität des Jods zum Sauerſtoff und aus der der Jodſäure zum Kali. Läſst man Jod auf Kali, welches in Alkohol aufgelöſt iſt, wirken, ſo wird Jodkalium, aber kein jodſaures Kali gebildet, weil dann der Sauerſtoff des Kalis in dem Waſſerſtoff des Alkohols eine Materie findet, von welcher er ſtärker als von dem Jod angezogen wird; der Alkohol wird dabei zu Kohlenſtoff reducirt, welcher ſich im Augenblicke ſeines Freiwerdens mit einem Theile Jod zu Jodkohlenſtoff verbindet. — Schwefelkalium verhält ſich gegen Jod, wie Kali: das Jod tritt an das Metall und der Schwefel wird abgeſtoſsen ($KS + J = KJ + S$). — Kommt Eiſenjodür mit kohlenſäuerlichem Kali in Berührung, ſo verbindet ſich das Jod des erſtern mit dem Kalium des letztern zu Jodkalium; der Sauerſtoff und die Kohlenſäure, welche mit dem Kalium verbunden waren, gehen an das Eiſen über und verwandeln dieſes in kohlenſaures Eiſenoxydul, welches als eine unauflösliche Verbindung ſich ausſcheidet, denn $2\,FeJ + (2\,KO + CO^{4}) = KJ + (2\,FeO + CO^{4})$.

Eigenſchaften. Das Jodkalium bildet im geſchmolzenen Zuſtande, nach dem Erſtarren, eine

weifse, kryftallinifche, perlmutterglänzende Maffe, im kryftallifirten Zuftande aber farblofe, durchfichtige, rechtwinkelige 4feitige Prismen, die kein Waffer gebunden enthalten. Es fchmilzt bei fchwacher Rothglühhitze und verflüchtigt fich, wenn diefe höher gefteigert wird, in Dämpfen. Kommt es im glühenden Zuftande mit Wafferdämpfen in Berührung, fo zerfällt es partiell in Jodwafferftofffäure und in bafifches Jodkalium. Es ift in ($\frac{2}{3}$) Waffer und auch in Weingeift leicht auflöslich und wird an der Luft ein wenig feucht. Es fchmeckt fcharf falzig, dem Chlornatrium ähnlich, und riecht im feuchten Zuftande fchwach nach Jod. Es wird bei gewöhnlicher Temperatur von Chlor unter Abfcheidung von Jod, und bei erhöhter Temperatur auch von gewäfferter Schwefelfäure und Salpeterfäure unter Entwickelung von Joddampf und fchwefeliger oder falpetriger Säure zerfetzt. Seine Auflöfung in Waffer bildet mit den Bleifalzen citrongelbes Jodblei, mit den Queckfilberoxydulfalzen grünlichgelbes Queckfilberjodür, mit dem Queckfilberchlorid und den Queckfilberoxydfalzen fcharlachrothes Queckfilberjodid und mit den Silberfalzen bleiches hellgelbes Jodfilber. Es befteht aus gleichen Theilen Atomen Jod und Kalium, ift alfo $KJ = 165{,}2$.

Wird das Jodkalium in Waffer aufgelöft und mit Jod in Berührung gefetzt, fo färbt fich die Auflöfung dunkelbraun und es entfteht Doppelt-Jodkalium (*Bijodetum Kalii*), welches jetzt als Arzneimittel angewendet wird. Man kann diefes Doppeljodid aus 8 Theilen Jodkalium und 6 Theilen Jod zufammenfetzen.

Prüfung. Die Herausgeber der preufs. Pharmacopöe verlangen, dafs das Jodkalium farblos, würfelförmig kryftallifirt und von herbem Gefchmacke fey; dafs es, der Luft ausgefetzt, Feuchtigkeit anziehe, in Waffer und Weingeift leicht auflöslich und von kohlenfaurem Kali (und Chlornatrium) fo viel als möglich frei fey, dafs es alfo, in Waffer aufgelöft, auf Zufatz von Säure, nicht braufe. Es darf nicht (oder nur fehr fchwach) alkalifch reagiren und mufs aus der Auflöfung des Queckfilberchlorids ein fcharlachrothes Pulver, nämlich Queckfilberjodid niederfchlagen. Will man erfahren, ob das Jodkalium die gehörige Menge von Jod enthalte und von Chlorkalium oder Chlornatrium frei fey, fo löfe man 10 Gran deffelben in deftillirtem Waffer auf und tröpfle in die Flüffigkeit eine Auflöfung von 1 Theile kryftallifirtem fchwefelfauren Kupferoxyd und $2\frac{1}{4}$ Theilen fchwefelfaurem Eifenoxydul fo lange, als noch ein Niederfchlag entfteht. Man bringe dann das Ganze auf ein Filter, wafche den Nieder-

ſchlag, welcher Kupferjodür iſt, mit deſtillirtem Waſſer aus, trockne denſelben und beſtimme ſein Gewicht: dieſes wird, wenn das Jodkalium rein war, 11 bis $11\frac{1}{2}$ Gran betragen; wiegt er weniger, ſo hat man Urſache, das Jodkalium für unrein zu halten, und man muſs dann die vom Kupferjodür abfiltrirte Flüſſigkeit mit ſalpeterſaurer Silberſolution auf Chlor prüfen. Bewirkt dieſe einen häufigen käſeartigen Niederſchlag, welcher ſich, wenn er von der überſtehenden Flüſſigkeit getrennt und mit Waſſer ausgewaſchen worden, in Aetzammoniakflüſſigkeit auflöſt, ſo enthielt das in Unterſuchung genommene Jodkalium ein Chloralkalimetall, deſſen Menge aus der Quantität des niedergeſchlagenen Chlorſilbers berechnet werden kann. Die hier beſchriebene Methode der Beſtimmung des Jodgehalts iſt oben S. 28 und 29 erklärt.

Anwendung. Das Jodkalium wird äuſserlich und innerlich gegen Kröpfe angewendet und kann auch als Reagens für Blei- und Queckſilberſalze gebraucht werden.

II. Jod und andere Metalle.

1) Jodeiſen. *Jodetum Ferri.*

Eine Verbindung von gleichen Atomen Jod und Eiſen, das Eiſenjodür (FeJ), wird auf die oben bei der Bereitung des Jodkaliums angegebene Art durch Behandlung des Eiſens mit Jod und Waſſer dargeſtellt. Die Auflöſung dieſer Verbindung giebt nach dem Abdampfen ein Salz, welches dem Eiſenchlorür ganz ähnlich iſt. Wird ſie mit Jod digerirt, ſo nimmt ſie von dieſem noch halb ſo viel auf, als ſie bereits enthält, und verwandelt ſich dadurch in anderthalb Jodeiſen (*Sesquijodetum Ferri* = FeJ^3), welches mit dem Waſſer eine gelbrothe Flüſſigkeit bildet.

2) Jodqueckſilber. *Jodetum Hydrargyri.*

Das Jod verbindet ſich mit dem Queckſilber in 2 Verhältniſſen und bildet mit demſelben ein Jodür (*Jodetum Hydrargyri*) und ein Jodid (*Bijodetum Hydrargyri*). Man erhält beide Verbindungen am einfachſten auf naſſem Wege, und zwar 1) das Jodür durch Niederſchlagen einer ſehr verdünnten Auflöſung eines Queckſilberoxydulſalzes, z. B. des ſauren ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls mit einer verdünnten Auflöſung von Jodkalium, und 2) das Jodid durch Präcipitation eines in Waſſer aufgelöſten Queckſilberoxydſalzes oder einer Auflöſung des Queckſilberchlorids mit einer Auflöſung von Jodkalium, wobei je-

doch ein Ueberschuss sowohl vom Quecksilber-, als auch vom Jodsalze vermieden werden muss, weil sonst das Quecksilberjodid, welches in beiden Salzen auflöslich ist, sich wieder auflösen würde: 27 Theile Quecksilberchlorid fordern zur vollständigen Zersetzung 33 Theile Jodkalium und bilden damit nahe 45 Th. Quecksilberjodid. Die Niederschläge werden, wenn sie sich zu Boden gesetzt haben, von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit heissem destillirten Wasser ausgewaschen und an einem dunkeln Orte getrocknet und aufbewahrt.

Das Quecksilberjodür (HyJ) ist ein grünlichgelbes Pulver, welches beim Erwärmen vorübergehend roth und im Sonnenlichte dunkel olivenfarben wird. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt sich. Es ist weder im Wasser, noch in Alkohol, wohl aber etwas in Jodkalium und salpetersaurem Quecksilberoxydul auflöslich.

Das Quecksilberjodid (HyJ^2) bildet ein brennendscharlachrothes Pulver, welches leicht schmilzt, dabei gelb wird und sich sublimirt. Es ist unlöslich im Wasser, auflöslich aber in siedendem Weingeist, in Säuren, in Aetzkalilauge, in Jodkalium und in Quecksilbersalzen. Aus der Auflösung in Weingeist und in den Säuren scheidet es sich beim Erkalten derselben krystallinisch aus. Die Auflöslichkeit dieses Salzes in Weingeist macht es möglich, das Quecksilberjodür vom beigemengten Jodid zu befreien.

Beide Arten des Jodquecksilbers werden hie und da, jedoch noch sehr selten, als Arzneimittel angewendet.

3) Jodammonium. *Jodetum Ammonii.*

Man erhält dieses Salz am leichtesten, wenn man Jodwasserstoffsäure mit Aetzammoniakflüssigkeit sättigt und die Auflösung entweder zum Krystallisiren, oder bis zur Trockne abdampft. Oder man vermengt 3 Theile Jodkalium mit 1 Theil Salmiak und unterwirft das Gemenge in einem Kolben oder hohen Mixturglase der Sublimation. Das Sublimat ist Jodammonium und der Rückstand Chlorkalium. Ersteres hat eine bräunlichgelbe Farbe, die von überschüssigem, während der Sublimation durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffgases frei ge-

wordenen, Jod herrührt: läſst man es bei gewöhnlicher Temperatur an freier Luft liegen, ſo verdampft das Jod und das Salz wird farblos.

Das Jodammonium kryſtalliſirt in Würfeln, die an der Luft feucht werden. Es iſt, wie das Chlorammonium, leicht ſublimirbar, wird aber während der Sublimation durch den Sauerſtoff der Luft zum Theil zerſetzt. Es löſt ſich ſehr leicht in Waſſer auf und verhält ſich gegen Chlor, Jod u. ſ. w. wie das Jodkalium. Es beſteht aus gleichen Atomen Jod und Ammonium, iſt alſo H^4NJ.

Dieſes Salz iſt noch nicht officinell, kann aber, wie das Jodkalium, als Reagens und zur Zerſetzung des dem Jodkalium beigemengten kohlenſauren Kalis gebraucht werden.

e) *Von den Brommetallen.*

I. Brom und Kalium.

Bromkalium. *Brometum Kalii.*

Synonyme. Bromwaſſerſtoffſaures Kali (*Kali hydrobromicum*).

Dieſes Salz wird wie das Jodkalium bereitet. Man ſetzt nämlich zu Aetzkalilauge, welche frei von kohlenſaurem Kali ſeyn muſs, ſo lange Brom, bis die Flüſſigkeit neutral und etwas röthlich iſt, dampft dieſelbe dann zur Trockne ab und glüht das trockne Salz, um das mit dem Bromkalium gleichzeitig gebildete bromſaure Kali zu zerſtören. Das geſchmolzene Salz wird nach dem Erkalten in Waſſer aufgelöſt, die Auflöſung filtrirt und durch Verdampfen zur Kryſtalliſation befördert. Es kryſtalliſirt in weiſsen, durchſcheinenden Würfeln oder rectangulären 4ſeitigen Tafeln; ſchmeckt ſtechend ſalzig; iſt luftbeſtändig, löſt ſich auch in Weingeiſt, decrepitirt in der Hitze und ſchmilzt dann, ohne zerſetzt zu werden. Seine chemiſche Formel iſt KBr und ſein Atomengewicht = 119,2.

Das Bromkalium iſt noch nicht officinell, dient aber zur Darſtellung des Queckſilberbromürs, welches man als Arzneimittel zu gebrauchen anfängt. (Die chemiſche Fabrik zu *Schönebeck* liefert dieſes Salz und jedes andere Brompräparat rein und wohlfeil). Es iſt dem Chlorkalium ſo ähnlich, daſs man es nur ſchwer von dieſem unterſcheiden kann. Chlor entwickelt aus ihm, ſo wie aus jedem Brommetalle Brom, welches ſich an ſeinem Geruche und ſeiner braunro-

then Farbe leicht erkennen läſst. Werden 12 Theile Bromkalium mit 5 Th. Salmiak vermengt und wird das Gemenge erhitzt, ſo ſublimirt ſich Bromammonium als eine ſtarre weiſse Maſſe, die an feuchter Luft gelb und ſauer wird.

II. Brom und Queckſilber.

Bromqueckſilber. *Brometum Hydrargyri.*

Das Brom verhält ſich auch gegen Queckſilber, wie das Chlor und Jod: es bildet mit demſelben ein Bromür und ein Bromid (*Bibrometum*). Erſteres erhält man am leichteſten durch Vermiſchen einer verdünnten Auflöſung von ſaurem ſalpeterſauren Queckſilberoxydul mit einer Auflöſung von Bromkalium, oder durch Sublimation eines Gemenges von 36 Th. Queckſilberbromid und 20 Th. Queckſilber, alſo ganz auf die Art, wie das Queckſilberchlorür. Das Queckſilberbromid kann durch Zuſammenſchütteln des Queckſilberbromürs mit Brom und Waſſer, oder durch Sublimation eines Gemenges von gleichen Atomen ſchwefelſaurem Queckſilberoxyd und Bromkalium erhalten werden.

Das Queckſilberbromür (HyBr) gleicht in ſeinem Anſehen und Verhalten vollkommen dem Queckſilberchlorür; und ſo iſt auch das Queckſilberbromid ($HyBr^2$) im Aeuſsern und in der Auflöslichkeit in Waſſer, Alkohol und Aether, ganz ähnlich dem Queckſilberchlorid. Beide Bromide unterſcheiden ſich von den Chloriden durch die Eigenſchaft, bei Behandlung mit Chlor braunröthliche Dämpfe von Brom zu geben.

Sechster Abſchnitt.

Von den Verbindungen des Schwefels mit Metallen. Sulphide.

Der Schwefel verhält ſich gegen die Metalle, wie der Sauerſtoff: er verbindet ſich mit allen derſelben und zwar nicht blos mit Feuerentwicklung, ſondern auch in gleichen vielfachen Verhältniſſen wie der Sauerſtoff. Die Verbindungen, welche dadurch hervorgehen, heiſsen *Schwefelmetalle*, *Sulphüre* und *Sul-*

phide (Sulphureta metallorum). *Berzelius* theilt sie ab, wie die Metalle, in elektropositive und elektronegative Schwefelmetalle: er nennt nämlich elektropositiv diejenigen Metalle, welche mit Sauerstoff vorzugsweise Salzbasen bilden, elektronegativ aber diejenigen, welche mit dem Sauerstoff Säuren erzeugen. Die Schwefelmetalle können sich, grade wie die Metalloxyde, mit einander verbinden. Diese Verbindungen, welche *Berzelius Schwefelsalze* nennt, finden hauptsächlich zwischen elektropositiven und elektronegativen Schwefelmetallen Statt; sie stellen Körper dar, von denen viele in Wasser auflöslich sind und aus der Auflösung in Krystallform erhalten werden können. Die Schwefelungsstufen der elektropositiven Metalle, welche den basischen Oxyden entsprechen, (d. h. die, welche durch wechselseitige Zersetzung der basischen Oxyde mit Schwefelwasserstoff entstehen), spielen in diesen Verbindungen die Rolle der Basen. Die Schwefelungsstufen der elektronegativen Metalle, deren Zusammensetzung mit der der Metallsäuren proportional ist, verbinden sich, nach Art der Säuren, mit den elektropositiven Schwefelmetallen auf eine solche Weise und in solchen Verhältnissen, daſs, wenn der Schwefel gegen gleich viel Partikeln (Aequivalente) Sauerstoff ausgetauscht würde, irgend eines von den Salzen entstände, welche die nämlichen Radicale in ihrem oxydirten Zustande hervorbringen können. Die *höhern* Schwefelungsstufen der elektropositiven Metalle können nicht die Rolle der Basen übernehmen, und verhalten sich in dieser Hinsicht wie die Hyperoxyde; sie verbinden sich also mit keinem andern Schwefelmetalle, können aber ihren Schwefelüberschuſs an andere Metalle abtreten (s. *Berzelius* Lehrbuch der Chemie Bd. 1. S. 719 ff.).

I. Schwefel und Kalium.

Schwefelkalium. *Sulphuretum Kalii.*

Synonyme. Schwefelkali (*Kali sulphuratum*), Schwefelleber (*Hepar Sulphuris*), Schwefelseife (*Sapo Sulphuris*).

Geschichte. Das Schwefelkalium oder vielmehr die Auflösung des Schwefels in Kalilauge kannte schon der berühmte Alchymist *Geber*. Im 13ten Jahrhundert lehrte *Albert von Bollstädt* diese Verbindung, die Schwefelleber, durch Schmelzen des Schwefels mit Weinsteinkali zu berei-

ten. Im Jahre 1751 beſchrieb *Maquer* (in ſeinen *Elémens de Chimie practique*, *Paris* 1751) die Darſtellung derſelben durch Schmelzen des ſchwefelſauren Kalis mit Kohle. *Spielmann* (ſ. d. *Inſtitutiones chemiae. Argent.* 1766) ſetzte das Verhältniſs der Materialien zur Bildung der Schwefelleber nach Bollſtädt's Methode feſt, und *Bucholz* (ſ. d. Beiträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie Heft 1 u. 2. Erfurt 1800 und deſſen Almanach f. Scheidek. u. Apotheker. 1803) verbeſſerte das dabei zu beobachtende Verfahren. *Hy Davy* ſtellte zuerſt (1807) das reine Schwefelkalium aus Kalium und Schwefel dar. *Vauquelin* und *Gay-Luſſac* (ſ. *Schweigger's* Journ. Bd 24. S. 122 u. 166) ſtellten im J. 1818. mehrere Verſuche mit den Schwefelalkalien an, woraus hervorging, daſs die Alkalien be. Behandlung mit Schwefel ſich nicht als ſolche mit dieſem verbinden, ſondern daſs der Schwefel, wenn er mit Alkalien zuſammengeſchmolzen wird, einen Theil des Alkalis zu Metall reducire, Schwefelſäure ſich bilde und ein Gemeng von ſchwefelſaurem Alkali mit dem metalliſchen Radical dieſes Alkalis in geſchwefeltem Zuſtande erhalten werde. *Berzelius* (ſ. *Schweigger's* Journ. neue Reihe Bd. 4. S. 1) beſtätigte dieſes Reſultat und bewies zugleich durch eine Reihe von Experimenten, daſs der Schwefel ſich (unter den von *Berzelius* gegebenen Umſtänden) in ſieben verſchiedenen Verhältniſſen mit dem Kalium verbinden könne und damit Verbindungen bilde, in welchen ſich der Schwefel wie 1, 2, 3, $3\frac{1}{2}$, 4, $4\frac{1}{2}$ und 5, oder wie 2, 4, 6, 7, 8, 9 und 10 verhält. Er unterſcheidet hiernach die verſchiedenen Schwefelungsſtufen des Kaliums (und der übrigen Alkalimetalle) durch die Ausdrücke: erſtes, zweites, drittes Schwefelkalium u. ſ. w.

Darſtellung. *Berzelius* beſchreibt die Darſtellung der 7 verſchiedenen Arten des Schwefelkaliums folgendermaſsen:

Erſtes Schwefelkalium. Dieſes wird erhalten, entweder wenn ſchwefelſaures Kali in verſchloſſenen Gefäſsen mit Kohle reducirt wird, oder wenn dasſelbe Salz in einer gläſernen oder porzellanenen Röhre, durch welche man Waſſerſtoffgas ſtreichen läſst, gelinde geglüht wird. Es entbindet ſich bei der letzteren Operation Waſſer, das Salz wird erſt roth, und flieſst dann zu einer ſchwärzlichen, undurchſichtigen Maſſe. Wenn kein Waſſer mehr gebildet wird, ſo iſt ſowohl die Säure, als das Kali zerlegt, und das Schwefelkalium gebildet. Nach dem Erkalten hat es eine dunkle, zinnoberrothe Farbe, und iſt kryſtalliniſch im Bruche. Es iſt nicht ſehr brennbar. In der Flamme des Löthrohrs glüht es einen Augenblick lebhaft, bedeckt ſich aber bald mit einer Haut von ſchwefelſaurem Kali, und hört auf zu brennen. In der Luft zieht es Feuchtigkeit an, und zerflieſst zu

einer gelblichen Flüſſigkeit. In Waſſer wird es ohne Farbe aufgelöſt. Von den Säuren wird es ſowohl in feſter, als in flüſſiger Form zerlegt, indem Schwefelwaſſerſtoffgas entbunden wird, ohne daſs Schwefel dabei überſchüſſig zurückbleibt. Das Kalium oxydirt ſich auf Koſten des Waſſers, und der dabei frei gewordene Waſſerſtoff ſättigt genau den Schwefel. Doch gewinnt man ſelten dieſes Schwefelkalium von einer ſo vollkommenen Reinheit, daſs nicht einige Flocken Schwefel von den Säuren abgeſchieden werden, weil bei ſeiner Bereitung ein Theil des Kalis ſich mit dem Glaſe verbindet, wodurch der Schwefel der entſprechenden Säure ſich auf einen anderen Theil des Schwefelkaliums wirft und es zu einer höheren Schwefelungsſtufe bringt. — Die Auflöſung dieſes ſo bereiteten Schwefelkaliums enthält keine Spur von Schwefelſäure, und giebt bei der Bereitung ſo viel Waſſer, als dem Sauerſtoff der Säure ſowohl, als dem des Kalis entſpricht, wodurch klar wird, daſs es kein geſchwefeltes *Kali* iſt, und daſs die bei der gewöhnlichen Bereitung der Hepar durch Zuſammenſchmelzen von Kali mit Schwefel gefundene Schwefelſäure nicht durch die Einwirkung des Waſſers hervorgebracht werden kann. Dieſe Schwefelungsſtufe verbindet ſich mit Schwefelwaſſerſtoff, Schwefelkohlenſtoff und dem gröſsten Theil der elektronegativen Schwefelmetalle.

Zweites Schwefelkalium wird erhalten, wenn man geſättiges waſſerſtoffgeſchwefeltes Schwefelkalium (Hydrothionkali), in Alkohol aufgelöſt, der Luft ausſetzt, bis daſs die Flüſſigkeit ſich an der Oberfläche zu trüben anfängt, und dann die Auflöſung im luftleeren Raume zur Trockne abdampft. Es ſchmilzt leicht und iſt nach dem Geſtehen orangefarben, aber nicht kryſtalliniſch. Dieſe Verbindung entſteht, indem der Waſſerſtoff der Schwefelwaſſerſtoffſäure ſich auf Koſten der Luft oxydirt. Man nimmt eine alkoholiſche Auflöſung, weil ſie ſich trübt, wenn der Schwefel ſich zu ſäuren anfängt, was man in der wäſſerigen nicht bemerken kann. In dieſem Schwefelkalium iſt das Kalium mit doppelt ſo viel Schwefel verbunden, als in dem vorhergehenden, und wenn es oxydirt wird, ſo entſteht daraus ſaures ſchwefelſaures Kali.

Drittes Schwefelkalium wird erhalten, wenn 100 Theile gewöhnliches, wasserfreies kohlensaures Kali mit 58,22 Theilen Schwefel, oder weniger, in einem gläsernen Gefäſse bei anfangender Rothglühhitze so lange geschmolzen werden, bis alles Kochen durch das Entweichen des kohlensauren Gases aufgehört hat und die Masse nun ruhig flieſst. Dabei verbindet sich $\frac{1}{10}$ des angewandten Schwefels mit dem Sauerstoff von $\frac{1}{4}$ des angewandten Kalis zu Schwefelsäure, welche genau hinreicht, das rückständige $\frac{1}{4}$ des Kalis zu sättigen. Daher wird immer, wenn Hepar durch Schmelzen mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde auf trocknem Wege hervorgebracht wird, $\frac{3}{4}$ des angewandten Alkalis in Schwefelkalium verwandelt. Diese Verbindung ist während des Schmelzens schwarz und undurchsichtig, wird aber während des Erkaltens leberfarbig und der gewöhnlichen Hepar vollkommen ähnlich. Setzt man dem kohlensauren Kali weniger als 58 Theile Schwefel zu, so bleibt ein Theil von jenem unzerlegt, und mischt sich während des Schmelzens vollkommen mit dem Schwefelkalium, so daſs sich dieses sowohl mit kohlensaurem, als mit schwefelsaurem Kali zusammenschmelzen läſst. Erhitzt man die Mischung von diesem Schwefelkalium mit kohlensaurem Kali bis zum Weiſsglühen, so geräth sie wiederum ins Kochen; es entwickelt sich kohlensaures Gas und der Schwefel verbindet sich mit dem Kalium, indem die vorhergehende niedrigere Schwefelungsstufe hervorgebracht wird. Dabei ist aber zu bemerken, daſs gleichzeitig das Glas vom Kali angegriffen wird, und würde man den Versuch in metallenen Gefäſsen anstellen, so würde sich das Metall auf Kosten des Schwefelkaliums mit Schwefel verbinden, wodurch das zweite Schwefelkalium auf diese Weise nie rein erhalten werden kann. — Das dritte Schwefelkalium wird auch erhalten, wenn Schwefelkohlenstoff in Dampfgestalt über glühendes kohlensaures Kali geleitet wird. Im dritten Schwefelkalium ist das Kalium mit dreimal so viel Schwefel wie im ersten verbunden, und es ist mit dem Superoxyd des Kaliums in der Zusammensetzung proportional.

Viertes Schwefelkalium. Dieses wird gewonnen, indem man über glühendes schwefelsaures Kali einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, so lange als

noch etwas Waſſer durch die gegenſeitige Wirkung des Gaſes und des Salzes gebildet wird. Das Schwefelkalium wird nach dem Erkalten durchſichtig, von einer ſehr ſchönen weinrothen Farbe. Es enthält $3\frac{1}{2}$mal ſo viel Schwefel wie das erſte. Während ſeiner Bildung wird immer Schwefel zugleich mit dem Waſſer abgeſetzt, was nach beendigter Zerſetzung des Salzes aufhört. Es iſt daher klar, daſs dieſe Verbindung eine beſtimmte ſeyn muſs, weil ſonſt aller Schwefel des zerſetzten Gaſes ſich wohl mit dem Kalium verbinden würde. Ob dieſes Schwefelkalium aber eine ſelbſtſtändige Schwefelungsſtufe ſey, oder eine Verbindung von zwei verſchiedenen, z. B. vom erſten und fünften, in einem ſolchen Verhältniſs, daſs dieſes 10mal ſo viel Schwefel als jenes enthält, muſs ganz dahin geſtellt bleiben.

Fünftes Schwefelkalium. Dieſes wird erhalten, indem man Dämpfe von Schwefelkohlenſtoff über glühendes ſchwefelſaures Kali ſo lange leitet, bis kein kohlenſaures Gas mehr dadurch gebildet wird. Es wird auch erhalten, wenn man kohlenſaures Kali mit überſchüſſigem Schwefel zuſammenſchmilzt, und, nach Verjagung des Ueberſchuſſes des letzteren, Schwefelwaſſerſtoffgas über die noch glühende Hepar leitet, bis daſs alles damit vermiſchte ſchwefelſaure Kali vom Gaſe zerlegt worden iſt. Dieſes Schwefelkalium gleicht im Aeuſseren der gewöhnlichen Hepar, und enthält 4mal ſo viel Schwefel wie das erſte.

Sechstes Schwefelkalium. Es wird erhalten, wenn das fünfte, mit mehr Schwefel gemiſcht, in einem Strome von Schwefelwaſſerſtoffgas gelinde geglüht wird, ſo lange als noch etwas Schwefel davon abdeſtillirt. Es enthält $4\frac{1}{2}$mal ſo viel Schwefel als das erſte. Uebrigens gilt davon, was ſchon vom vierten geſagt iſt, daſs es eine Verbindung von zwei Schwefelungsſtufen ſeyn kann.

Das ſiebente Schwefelkalium wird erhalten, indem man 100 Theile kohlenſaures Kali mit wenigſtens 94 Theilen Schwefel zuſammenſchmilzt. Die Verbindung geht ſchon bei der Hitze des ſchmelzenden Schwefels vor ſich. Die Entbindung des kohlenſauren Gaſes macht die geſchmolzene Maſſe ſehr geneigt, überzuſteigen. War das kohlenſaure Kali nicht vollkommen waſſerfrei, ſo entbindet ſich Schwe-

felwaſſerſtoffgas mit dem kohlenſauren Gaſe zugleich. Setzt man Schwefel in Ueberſchuſs zu, ſo wird dieſer nach beendigter Verbindung davon abdeſtillirt. Man erhält, wie zuvor geſagt, $\frac{1}{4}$ vom Kali in ſchwefelſaures Kali verwandelt, und $\frac{3}{4}$ davon bilden ein Schwefelkalium, worin das Metall mit 5mal ſo viel Schwefel wie im erſten verbunden iſt. Dieſes ſtellt das gewöhnliche *Hepar ſulphuris* dar. 100 Theile reines kohlenſaures Kali geben 162$\frac{1}{2}$ Theile Hepar, wovon 31,5 Theile ſchwefelſaures Kali und 131 Th. Schwefelkalium im Maximum ſind. Will man dieſes Schwefelkalium frei von Schwefelſäure bekommen, ſo braucht man nur irgend eine von den niedrigeren, durch Schwefelwaſſerſtoff oder Schwefelkohlenſtoff erhaltenen, Schwefelungsſtufen noch einmal mit überſchüſſigem Schwefel in Deſtillirgefäſsen zu ſchmelzen, bis daſs der Ueberſchuſs von Schwefel fort iſt. — Durch Schmelzung läſst ſich dieſes Schwefelkalium nicht mit mehr Schwefel verbinden; denn wenn man beide zuſammenſchmilzt und nachher ruhig ſtehen läſst, ſo ſcheiden ſie ſich, und der Schwefel ſammelt ſich oben in einer ſcharf abgeſonderten Schicht an. Dieſes Schwefelkalium hat eine dunkle Leberfarbe, daher der Name *Hepar*, der Leber bedeutet. Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und riecht dabei ſchwach nach Schwefelwaſſerſtoff, was von der Einwirkung des kohlenſauren Gaſes herrührt. In nicht vollkommen verſtopften Gläſern aufbewahrt, wird es nach und nach auf der Oberfläche weiſs gefärbt, indem es durch Oxydation, wie unten gezeigt, verändert wird. Säuren entbinden daraus Schwefelwaſſerſtoff, und ſcheiden einen weiſsen Schwefel (*Sulphur praecipitatum*) davon ab. Wird eine Auflöſung von dieſem Schwefelkalium in eine nicht allzu ſehr concentrirte Chlorwaſſerſtoffſäure nach und nach gegoſſen, ſo ſcheidet ſich der öläbnliche, im Maximum geſchwefelte Waſſerſtoff, ab. Alle Metalle, welche man mit dieſem Schwefelkalium bei einer hinlänglich hohen Temperatur erhitzt, entziehen ihm ſeinen Ueberſchuſs von Schwefel, werden geſchwefelt und verbinden ſich mit dem erſten Schwefelkalium. Das Schwefelkalium im Maximum wird als Arzneimittel angewandt.

Officinelles Schwefelkalium. Das zum pharmaceutiſchen und mediciniſchen Gebrauche beſtimmte

Schwefelkalium ist das von *Berzelius* beschriebene dritte Schwefelkalium, welches nach der neuesten preuss. Pharmacopöe durch Zusammenschmelzen von 1 Theil gereinigtem Schwefel mit 2 Theilen kohlensäuerlichem Kali (aus verkohltem Weinstein oder Pottasche) bereitet werden soll. Bei diesem Verhältnisse von Schwefel und Kali erhält man aber kein normales Produkt, sondern ein (geschmolzenes) Gemenge von Schwefelkalium, schwefelsaurem Kali und kohlensäuerlichem Kali: das richtigere Verhältniss, bei welchem von letzterem nichts unzersetzt übrig bleibt, ist das von 4 und 7. Man vermenge also 4 Theile gepulverten reinen Schwefel oder Schwefelblumen und 7 Theile wohlgetrocknetes, feingepulvertes kohlensäuerliches Kali möglichst genau und erhitze das Gemenge in einem hinreichend geräumigen und bedeckten Tiegel oder gusseisernen Topfe bei gelindem Kohlenfeuer so lange, bis die schmelzende Masse nicht mehr aufbrauset, sondern breiartig ruhig fliesst und sich in destillirtem Wasser leicht und ohne Rückstand von Schwefel zu einer braun- oder goldgelben Flüssigkeit auflöst. Man kann diesen Erfolg beschleunigen und zugleich das bei allzu lebhafter Kohlensäureentwickelung leicht mögliche Uebersteigen der schmelzenden Masse verhindern, wenn man dieselbe etwas stark erhitzt und mit einem eisernen Spatel umrührt. Sollte sich hiebei die Masse entzünden, so bedecke man das Schmelzgefäss sogleich mit einem passenden Deckel und vermindere die Hitze durch Bedecken der brennenden Kohlen mit Asche. Die gehörig geschmolzene Masse giesse man hierauf auf ein eisernes Blech oder in einen mit Mandelöl ausgestrichenen eisernen Mörser aus, zerstosse dieselbe, wenn sie erkaltet ist, zu einem gröblichen Pulver, trage dieses sogleich in gut zu verschliessende trockne Gläser und bewahre es auf. Dieses Präparat besteht aus 1 Atom schwefelsaurem Kali und 3 Atomen des dreifachen Schwefelkaliums und hat daher die chemische Formel $3\,KS^3 + (KO + SO^3)$.

Zur Bereitung der Schwefelmilch wendet man das siebente Schwefelkalium an, welches erhalten wird, wenn man 100 Theile kohlensäuerliches Kali mit 94 Theilen gereinigtem Schwefel bei sehr gelinder Hitze zusammenschmelzt, wozu man sich eines sehr geräumigen Schmelzgefässes, am besten eines soge-

nannten irdenen Dampftiegels, bedienen mufs, damit die fchmelzende Maffe nicht überfteige. Das Refultat ift ein Gemifch von 1 Atom fchwefelfaurem Kali und 3 Atomen des fiebenten (fünffachen) Schwefelkaliums $= 3 KS^5 + (KO + SO^3)$. — Nach *Schwickert* (f. *Brandes* Archiv der Pharmac. Bd. 14. S. 39) kann das fiebente Schwefelkalium Behufs der Bereitung der Schwefelmilch ganz rein, d. h. frei von beigemifchtem fchwefelfaurem Kali erhalten werden, wenn man 96 Theile gepulvertes fchwefelfaures Kali mit 24 Theilen Kohlenpulver vermengt, das Gemenge in einem bedeckten Schmelztiegel fo lange glüht, bis die Maffe ruhig fliefst, diefe dann nach dem Erkalten gröblich pülvert, mit 72 Theilen Schwefel mengt und nochmals bei gelindem Feuer bis zum Schmelzen erhitzt.

Auch auf naffem Wege wird das fiebente Schwefelkalium gebildet, wenn man Aetzkalilauge in einer eifernen Pfanne bis zum Sieden erhitzt und ihr nach und nach fo viel gereinigten Schwefel zufetzt, als fie aufzulöfen vermag. Diefes Verfahren fchreiben die Herren Herausgeber der neuen preufs. Pharmacopöe zur Bereitung des zur Darftellung der Schwefelmilch beftimmten Schwefelkaliums vor. Die mit Schwefel gefättigte Auflöfung befteht aus 3 Antheilen des fiebenten Schwefelkaliums und 1 Anth. unterfchwefeligfaurem Kali, in welchem die Säure 3mal fo viel Sauerftoff enthält, als das Kali. Wird diefe mit der 3fachen Gewichtsmenge Waffers verdünnte Flüffigkeit, oder eine Auflöfung des nach *Berzelius* oder *Schweickert* bereiteten fiebenten Schwefelkaliums in ein flaches Gefäfs ausgegoffen, alfo mit der Luft in vielfache Berührung gefetzt; fo wird ein Theil des Schwefelkaliums durch den Sauerftoff der Luft in unterfchwefeligfaures Kali verwandelt, wodurch der überfchüffige Schwefel deffelben frei wird, welcher, indem er fich abfcheidet, die Auflöfung trübt. In verfchloffenen Gefäfsen kann diefe Oxydation nicht Statt finden und die Auflöfung erhält fich daher in denfelben unverändert: fetzt fich etwas ab, fo rührt diefes von fremdartigen (kohligen, erdigen oder metallifchen) Stoffen her, die in der Auflöfung vorhanden waren und welche davon durch Filtriren leicht getrennt werden können. Eine folche Auflöfung von Schwefelkalium mit dem Maximum von Schwefel wird auch erhalten, wenn man das durch Glühen des

ſchwefelſauern Kalis mit dem 6ten oder 7ten Theile ſeines Gewichtes Kohlenpulver gewonnene einfache (erſte) Schwefelkalium in dem doppelten Gewichte Waſſer auflöſt, die Auflöſung bis zum Sieden erhitzt und in dieſelbe ſo lange gereinigten Schwefel trägt, als dieſer aufgelöſt wird: die Auflöſung wird mit der 3fachen Gewichtsmenge gemeinen heiſsen Waſſers verdünnt, und in verſchloſſenen Gefäſsen 24 bis 48 Stunden lang der Ruhe überlaſſen, damit ſie ſich kläre.

Erklärung. Der Schwefel verhält ſich gegen die Alkalien und alkaliſchen Erden analog den 3 Salzzeugern; er zieht, wie dieſe, die metalliſche Grundlage und den Sauerſtoff derſelben an und bildet damit Schwefelalkalimetalle und Schwefelſäure, welche ſich mit einem Theile Alkali zu einem ſchwefelſauren Salze verbindet. Die Formel der atomiſtiſchen Darſtellung des Prozeſſes, in welchem drei-oder fünffaches Schwefelkalium gebildet wird, iſt folgende: $4KO + 10S = 3KS^3 + (KO + SO^3)$ oder $4KO + 16 S = 3KS^5 + (KO + SO^3)$. Dieſer Erfolg tritt jedoch nur auf dem pyrochemiſchen Wege ein; auf hydrochemiſchem Wege entſteht zwar auch drei- oder fünffaches Schwefelkalium, aber keine Schwefelſäure, ſondern unterſchwefelige Säure (ſ. S. 117), welche ſich nach Berzelius mit einem Theil Kali in einem ſolchen Verhältniſſe verbindet, daſs die Säure 3mal ſo viel Sauerſtoff enthält, als das Kali. Die Formel für den Prozeſs der Bildung des fünffachen Schwefelkaliums auf naſſem Wege iſt: $4KO + 18 S (+ Aq.) = 3KS^5 + (KO + 3SO)$; es nimmt alſo eine Menge Kalilauge, die 1 Theil reines (waſſerfreies) Kali enthält, genau 1½ Theil Schwefel in ſich auf. — Wird ſchwefelſaures Kali ($= KO + SO^3$) mit Kohle oder Waſſerſtoff geglüht, ſo wird daſſelbe vollſtändig desoxydirt und in einfaches Schwefelkalium $= KS$ verwandelt, welches ſowohl auf trocknem, als auch auf naſſem Wege noch ſo viel Schwefel in ſich aufzunehmen vermag, daſs es bis zum Maximum geſchwefelt wird.

Eigenſchaften. Die officinelle Schwefelleber, welche, wie ſchon oben angegeben worden, aus 3 Atomen Dreifach-Schwefelkalium (KS^3) und 1 Atom ſchwefelſaurem Kali beſteht, ſtellt, friſch bereitet, eine ſtarre, dunkelbraunrothe Maſſe dar, die an der Luft ſchnell grünlich, bald darauf feucht wird und endlich zerflieſst. In dieſem Zuſtande riecht ſie ſchwach nach Hydrothionſäure, was von der Einwirkung der Kohlenſäure herrührt; ihr Geſchmack iſt widerlich bitter, alkaliſch und ſchwefelig. Sie löſt ſich in 2 Theilen Waſſer vollſtändig und auch in Weingeiſt, mit Rücklaſſung von ſchwefelſaurem Kali, auf; die Auflöſung iſt von dunkelgelbbrauner Farbe und wird in

der Luft trübe, indem ſie aus derſelben Sauerſtoff abſorbirt und Schwefel fallen läſst. Säuren zerſetzen dieſe Auflöſung augenblicklich, wobei Hydrothionſäuregas entwickelt und Schwefel in Geſtalt eines weiſsen Pulvers ausgeſchieden wird.

Gefällter Schwefel. *Sulphur praecipitatum.*

Darſtellung. Der aus der Auflöſung der Schwefelleber durch Säuren gefällte Schwefel iſt officinell und bekannt unter den Namen: *Schwefelmilch* (*Lac ſulphuris*) und *Schwefelniederſchlag* (*Sulphur praecipitatum*). Um dieſes Präparat darzuſtellen, wird 1 Theil des nach *Berzelius* oder *Schweickert* bereiteten ſiebenten Schwefelkaliums in 8 Theilen heiſsen Waſſers aufgelöſt, oder die auf die oben angegebene Art mit Schwefel geſättigte Aetzkalilauge mit der dreifachen Gewichtsmenge heiſsen Waſſers verdünnt und die Flüſſigkeit in einer luftdicht verſchloſſenen Flaſche 24 bis 48 Stunden lang der Ruhe überlaſſen, damit alle fremdartigen Stoffe ſich ausſcheiden. Die völlig geklärte Flüſſigkeit wird dann von dem Bodenſatz behutſam abgegoſſen, der letzte trübe Theil derſelben filtrirt und hierauf in einem ſteinzeugenen oder irdenen Gefäſse, das nur bis $\frac{2}{3}$ damit angefüllt ſeyn darf, nach und nach ſo lange mit verdünnter Schwefelſäure oder Salzſäure vermiſcht, bis kein Niederſchlag von Schwefel mehr erfolgt, d. h. bis eine kleine filtrirte Probe der Flüſſigkeit auf Zuſatz von Säure nicht mehr getrübt wird. Ein kleiner Ueberſchuſs von Säure ſchadet nicht, ſondern nützt, weil dadurch der gefällte Schwefel von dem etwa beigemengten Schwefeleiſen befreit wird. Man muſs die Präcipitation des Schwefels im Freien oder an einem Orte vornehmen, wo ein ſtarker Luftzug Statt findet, damit das dabei in groſser Menge entwickelt werdende Hydrothionſäuregas, welches erſtickende Wirkung äuſsert, durch die Luft fortgeführt und zerſtreut werde. Der Schwefelniederſchlag wird nun von der ſalzigen Flüſſigkeit getrennt, am beſten dadurch, daſs man das Ganze in einen leinenen Spitzbeutel gieſst und letztere ablaufen läſst, dann den darin zurückbleibenden Schwefelniederſchlag in das Präcipitirgefäſs zurückgiebt, mit warmem Waſſer übergieſst, gut umrührt und Alles wieder in den Spitzbeutel gieſst, wel-

che Arbeit so oft wiederholt wird, bis das ablaufende Wasser völlig geschmacklos ist. Der Niederschlag wird dann auf mit Druckpapier belegte Spansiebe gebracht, an einem mäßig warmen Orte gut ausgetrocknet und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Der Schwefelniederschlag wird am schönsten, in der größten Menge und ohne Entwickelung von Hydrothionsäuregas erhalten, wenn man die klare Auflösung der Schwefelleber mit so viel Chlorwasser vermischt, als das mit Schwefel verbundene Kalium fordert, um in Chlorkalium verwandelt zu werden. Die ersten Antheile des Chlorwassers scheiden immer eine grüne oder blaue Substanz in Flocken ab, welche man durch Filtriren von der Flüssigkeit absondern muss, worauf letztere durch Chlorwasser ganz weiss gefällt wird.

Auch erhält man einen recht zarten und völlig weissen Schwefelniederschlag, wenn man in eine verdünnte Auflösung von schwefeliger Säure so lange Hydrothionsäuregas strömen läßt, bis letzteres unzersetzt entweicht. Statt der kalischen Schwefelleber kann auch das fünffache Schwefelcalcium zur Bereitung des Schwefelniederschlages angewendet werden; aber dieses darf nicht mit Schwefelsäure, sondern blos mit Salzsäure (oder Chlorwasser) gefällt werden.

Erklärung. Kommt Schwefelkalium (oder ein anderes Schwefelalkalimetall) mit Wasser und einer Sauerstoffsäure in Berührung, so werden auf Kosten des Wassers gleiche Atomen Kali und Hydrothionsäure gebildet; ersteres verbindet sich mit der Sauerstoffsäure zu einem Sauerstoffsalze und letzte entweicht gasförmig, während der übrige Schwefel sich als Schwefelmilch ausscheidet. Wirkt eine Wasserstoffsäure auf das Schwefelkalium, so vertauschen beide mit einander ihre Bestandtheile, so dass ein Haloidsalz und hydrothionige Säure (s. S. 257) entsteht, welche letztere unter den hier gegebenen Umständen sogleich in Hydrothionsäure und Schwefel zerfällt (z. B. $KS^5 + HCl = KCl + HS^5$ oder $HS + 4S$). — Wirkt Chlor auf Schwefelkalium, so entsteht Chlorkalium und der Schwefel wird frei ($KS^5 + Cl = KCl + 5S$). — 2 Atome Hydrothionsäure und 1 Atom schwefelige Säure zersetzen sich gegenseitig, bei Gegenwart von Wasser, aber nicht im trocknen Zustande, so dass 2 Atome Wasser gebildet und 3 Atome Schwefel gefällt werden ($SO^2 + 2HS = 2HO + 3S$). — Enthält die Schwefelleberauflösung unterschwefeligsaures Kali, so wird dieses bei der Vermischung derselben mit einer Säure zersetzt; die unterschwefelige Säure wird frei, zerfällt aber in demselben Augenblicke in Schwefel und schwefelige Säure, welche letztere

gleich darauf wieder von der Hydrothionſäure zu Schwefel reducirt wird.

Eigenſchaften. Der gefällte Schwefel ſtellt ein zartes Pulver von graulichweiſser, mehr oder weniger ins Gelbliche fallender, Farbe dar. Er iſt im gut ausgewaſchenen und getrockneten Zuſtande geruch- und geſchmacklos, verbreitet aber den Geruch nach Schwefelwaſſerſtoffgas, wenn er bis zum Schmelzen erhitzt wird. Uebrigens verhält er ſich, wie der ſublimirte Schwefel und unterſcheidet ſich von dieſem nur darin, daſs er feiner zertheilt iſt und etwas Waſſerſtoff (oder Hydrothionſäure) gebunden enthält.

Prüfung der Schwefelleber und Schwefelmilch. Die officinelle Schwefelleber ſoll ſich in 2 Theilen deſtillirten Waſſers völlig auflöſen und beim Uebergieſsen mit verdünnter Schwefel- oder Salzſäure reichlich Hydrothionſäuregas, aber durchaus kein ſchwefeligſaures Gas entwickeln. — Die Schwefelmilch ſoll die angegebenen Eigenſchaften beſitzen, ſich in der Hitze vollſtändig verflüchtigen und keine ſalzigen Stoffe enthalten. Hinterläſst ſie beim Verflüchtigen einen erdigen oder kohligen Rückſtand, ſo enthält ſie im erſten Falle entweder Thonerde, Gyps oder Magneſia, und im anderen Falle einen organiſchen Stoff, z. B. Amylon, und muſs dann als unbrauchbar verworfen werden. Auch auf Arſenik muſs der Schwefelniederſchlag geprüft werden, wobei man, ſo, wie bei der Prüfung des Schwefels (S. 32 u. 33) verfährt.

Schwefelnatrium. Auch das Natrium verbindet ſich unter gleichen Umſtänden und Bedingungen, wie das Kalium, in 7 verſchiedenen Verhältniſſen mit dem Schwefel zu erſtem, zweitem u. ſ. w. Schwefelnatrium. Bei der Darſtellung dieſer Verbindungen hat man bloſs zu beachten, daſs 23,3 Natrium ein Aequivalent ſind für 39,2 Kalium und daſs 77 Theile waſſerleeres kohlenſäuerliches Natron gleich ſind 100 Theilen kohlenſäuerlichem Kali.

II. Schwefel und Calcium.

Schwefelcalcium. Sulphuretum Calcii.

Synonyme. Schwefelkalk (*Calcaria ſulphurata*), Kalkſchwefelleber (*Hepar Sulphuris calcareum*).

Geſchichte. Die Auflöſung des Schwefels in Kalk und Waſſer kannte man wahrſcheinlich ſchon in den früheſten Zeiten. *Canton* ſcheint der Erſte geweſen zu ſeyn, welcher Schwefelcalcium auf pyrochemiſchem Wege, durch Glühen der Auſterſchalen mit Schwefel, dargeſtellt hat. Man nannte das Präparat nach ſeiner Eigenſchaft, im Dunkeln zu leuchten, *Canton's Phosphor* oder *Lichtmagnet.* Die wahre Natur deſſelben wurde von *Berzelius* (ſ. *Schweigger's* Journ. Bd. 34) erforſcht, welcher bewies, 1) daſs beim Glü-

hen des Kalks mit Schwefelwasserstoffgas eine dem Sauerstoff des Kalks entsprechende Menge Wasser und eine Verbindung von gleichen Atomen Calcium und Schwefel, einfach Schwefelcalcium, gebildet werde; 2) daſs der auf die gewöhnliche Weise durch Glühen des Kalks mit Schwefel dargestellte Schwefelkalk ein Gemeng von einfach Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk sey; 3) daſs beim Auflösen des Schwefels in gebranntem Kalk und Wasser unterschwefeligsaurer Kalk und eine Verbindung von 1 Atom Calcium und 5 Atomen Schwefel (CaS^5) erzeugt werde, und 4) daſs die letzte Verbindung, das *Supersulphuretum Calcii*, rein, aber nicht trocken durch Kochen des ersten Schwefelcalciums mit Schwefel und Wasser erhalten werden könne.

Darstellung. Officinell ist nur das erste Schwefelcalcium, welches entweder durch Glühen des Kalks mit Schwefel, oder durch Glühen des Gypses mit Kohle bereitet wird. Im ersten Falle vermengt man 1 Theil gereinigten Schwefel durch Reiben innigst mit 2 Theilen gepulverten Austerschalen oder Kreide, stampft das Gemenge in einem hessischen Schmelztiegel fest ein, bedeckt dasselbe mit einer, etwa 1 Zoll hohen, Lage gepulverter Kreide, den Tiegel selbst aber mit einem Ziegelstück, setzt letztern dann in einen gut ziehenden Windofen auf eine Unterlage von gebrannter Thon- oder Backsteinmasse, und erhitzt hierauf denselben, anfangs schwach, nach und nach bis zum starken Rothglühen, welche Temperatur $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Stunde lang gleichmäſsig erhalten wird. Man hebt sodann den Tiegel aus dem Feuer, läſst ihn erkalten und bewahrt den geglühten, von der aufliegenden Kreide getrennten, Inhalt in trocknen, gut verschlossenen Gläsern unter dem Namen *Calcaria sulphurata* oder *Sulphuretum Calcii cum Sulphate calcico* zum Gebrauche auf. — Bei Befolgung der zweiten Methode vermengt man 4 Theile gebrannten (wasserleeren), aufs feinste zerriebenen Gyps mit 1 Theil höchst fein gepulverter Holzkohle, stampft das Gemenge in einem Tiegel fest ein, bedeckt diesen und glüht das Ganze bei lebhaftem Kohlenfeuer 1 Stunde oder so lange, bis der Inhalt des Tiegels weiſs oder weiſsgrau erscheint, und eine kleine Probe desselben von verdünnter Salzsäure brausend (mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas) ganz oder fast ohne Rückstand aufgelöst wird. Man bedeckt dann die glühende Masse mit Kohlenstaube, damit sie durch den Sauerstoff der Luft nicht wieder oxydirt wird, läſst sie erkalten, und trägt sie, nach Wegnahme der Kohlendecke, in wohl

zu verschliessende trockne Gläser, worin sie mit der Aufschrift: *Sulphuretum Calcii* zum Gebrauche aufbewahrt wird. Das so erhaltene Präparat ist reines Schwefelcalcium. Die neue preussische Pharmacopöe schreibt vor, 7 Theile (ungebrannten) Gyps mit 1 Theil Kohlenpulver zu glühen. Bei diesem Verhältnisse der Materialien bleibt etwas Gyps unzersetzt und man gewinnt ein Präparat, welches wie das nach der ersten Methode bereitete zusammengesetzt ist. — Grosse Massen von Schwefelkalk können am besten in dem Feuer eines Töpferofens dargestellt werden.

Erklärung. Der Vorgang bei Bereitung des Schwefelcalciums ist dem bei der Darstellung des Schwefelkaliums angegebenen gleich. Werden nämlich 4 Atome ätzender oder kohlensaurer Kalk mit 4 Atomen Schwefel geglüht, so werden 3 Atome Schwefelcalcium und 1 Atom schwefelsaurer Kalk gebildet, (denn $4CaO + 4S = 3CaS + (CaO + SO^3)$. Ein Ueberschuss von Schwefel verändert das Resultat nicht, weil das Calcium sich auf pyrochemischem Wege nur mit 1 Atom Schwefel verbindet. Der Gyps besteht aus gleichen Atomen Kalk und Schwefelsäure, ist also, da $CaO + SO^3 = CaS + 4O$, Schwefelcalcium mit 4 Atomen Sauerstoff verbunden; wird er mit Kohle geglüht, so entläst er an diese seinen Sauerstoff und reducirt sich zu Schwefelcalcium, während die Kohle verbrennt und dadurch in Kohlensäure (und Kohlenoxyd) verwandelt wird, welche gasförmig entweichen ($CaSO^4 + C = CaS + CO^4$).

Eigenschaften. Das Schwefelcalcium ist eine weisse oder weissgraue (oft röthlich erscheinende) pulverige Materie, die nach vorhergegangener Bestrahlung im Dunkeln leuchtet, unschmelzbar ist, und sich im Wasser nur schwer und in geringer Menge auflöst. Die Auflösung ist ganz farblos, riecht schwach nach Hydrothionsäure und schmeckt hepatisch. Säuren entwickeln aus dem Schwefelcalcium reichlich Hydrothionsäuregas und es dient daher zur Darstellung des Hydrothionwassers. Es absorbirt auf nassem Wege Hydrothionsäuregas und bildet damit Hydrothionschwefelcalcium $= CaS + HS$, welches beim Abdampfen seiner Auflösung wieder in seine Bestandtheile zerfällt, wobei sich das Schwefelcalcium in seidenglänzenden Prismen ausscheidet. Wird es mit Schwefel und Wasser gekocht, so entsteht eine dunkelgelbe Flüssigkeit, welche Schwefelcalcium im Maximum $= CaS^5$ aufgelöst enthält. Diese Verbindung wird auch gebildet, wenn Kalkhydrat mit Schwefel und Wasser eine Zeit lang gekocht wird; es entsteht dabei

unterschwefeligsaurer Kalk und ein zweites Schwefelcalcium = CaS^2, welches *Herschel* beim langsamen Abkühlen der (mit Schwefel nicht ganz gesättigten) Flüssigkeit in gelben Krystallen und mit 43,45 Procent Krystallwasser verbunden erhalten hat.

Prüfung. Das Schwefelcalcium soll frei von Kohlentheilchen seyn und reichlich Schwefelwasserstoffgas ausgeben, wenn es mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in Berührung gesetzt wird. Letztere löst es, wenn es keinen Gyps enthält, ganz auf.

Anwendung. Man wendet das Schwefelcalcium innerlich in Pulverform oder in Wasser gelöst, und äusserlich zu Bädern an. Ueber die Darstellung des Schwefelwassers zum Trinken und Baden s. S. 256 und 257. Das mit dem Maximum von Schwefel begabte Calcium dient zur Bereitung der Schwefelmilch.

Schwefelbaryum = BaS wird, wie das Schwefelcalcium, entweder durch Glühen der kohlensauren Baryterde mit Schwefel oder durch lang fortgesetztes heftiges Glühen des Schwerspaths mit Kohle dargestellt. $BaSO^4 + 2C = BaS + 2CO^2$). Das auf die letzte Art gewonnene Schwefelbaryum löst sich leicht in kochendem Wasser auf und schiesst aus der gesättigten Auflösung in farblosen, durchsichtigen, tafelartigen Krystallen an. Kocht man die Auflösung mit Schwefel, so wird eine grosse Menge desselben aufgelöst und man erhält eine dunkelgelbe Flüssigkeit, in welcher Schwefelbaryum im Maximum = BaS^5 aufgelöst enthalten ist. Versetzt man sie mit Salzsäure, so wird Schwefelmilch gefällt, Schwefelwasserstoffgas entwickelt und Chlorbaryum gebildet. Mit der Darstelluug des letztern läfst sich also die Bereitung des Schwefelniederschlags verbinden.

Schwefelmagnesium = MgS ist nicht officinell, kann aber, wenn es verlangt wird, auf die Art bereitet werden, dafs man eine Auflösung von Schwefelbaryum nach und nach so lange mit einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia (Bittersalz) vermischt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Der Niederschlag ist schwefelsaure Baryterde und die darüber stehende Flüssigkeit enthält das gebildete Schwefelmagnesium aufgelöst ($BaS + MgSO^4 = MgS + BaSO^4$). Durch Glühen der Magnesia mit Schwefel erhält man diese Verbindung nicht.

III. Schwefel und Eisen.

Schwefeleisen. Sulphuretum Ferri.

Schwefel und Eisen ziehen sich gegenseitig sehr stark an und verbinden sich mit einander in 3 verschiedenen Verhältnissen zu *Einfach-*, *Anderthalb-* und *Doppelt-Schwefeleisen* (FeS, FeS^3 und FeS^2). Nach *Arfwedson* giebt es noch 2 niedrigere Schwefelungsstufen des Eisens, nämlich ein *Achtel-Schwefeleisen* (Fe^8S) und ein *Halb-Schwefeleisen* (Fe^2S).

Beide können auch als Verbindungen von Einfach-Schwefeleifen mit metallifchem Eifen (als FeS + 7 Fe und FeS + Fe) betrachtet werden. In den Officinen wird nur das Einfach-Schwefeleifen vorräthig gehalten, um daraus das Hydrothionfäuregas zu gewinnen.

Darftellung. Das einfachfte Verfahren, das Einfach-Schwefeleifen darzuftellen, ift, dafs man 2 Theile gereinigten Schwefel und 3 Theile reine Eifenfeile (die nicht zu grob feyn darf) mit einander mengt und das Gemeng in einen bis zum Rothglühen erhitzten Schmelztiegel trägt. Der Schwefel kommt fchnell in Flufs und nach wenigen Augenblicken entglüht die ganze Maffe: diefs ift der Moment der chemifchen Durchdringung. Man bedeckt die glühende Maffe mit Kohlenftaub, läfst fie erkalten und bewahrt fie dann, gröblich gepulvert, in einem verfchloffenen Glafe auf. Man kann das Gemenge auch in einem gewöhnlichen Medicinglas, anfangs fchwach und nachher fchnell ftärker, bis die Maffe entglüht, erhitzen. Die Feuererfcheinung, welche fich in dem Augenblicke darftellt, wo Schwefel und Eifen fich gegenfeitig durchdringen, ift um fo glänzender, je fchneller die Verbindung vor fich geht, was der Fall ift, wenn man präparirte Eifenfeile anwendet oder diefe mit etwas Kohlenpulver vermengt. — Ein anderes Verfahren der Darftellung des zur Bereitung der Hydrothionfäure beftimmten Schwefeleifens befteht darin, dafs man eine Eifenftange bis zum Weifsglühen erhitzt und das glühende Ende derfelben über einer mit Waffer gefüllten Schale mit Schwefel beftreicht. In dem Augenblicke, wo diefs gefchieht, bildet fich Einfach-Schwefeleifen, welches in weifsglühenden Tropfen in die Schale abfliefst und hierin erftarrt, worauf es von dem gleichzeitig niedergefloffenen Schwefel abgefchieden, getrocknet und aufbewahrt wird. — Auch auf naffem Wege findet eine Einwirkung zwifchen dem Schwefel und Eifen Statt. Macht man ein pulveriges Gemenge von 2 Theilen Schwefel und 3 Theilen Eifenfeile mit Waffer zu einem Teige und erwärmt diefen in einem Kolben, fo erfolgt bald eine lebhafte Reaction, wobei fich die Maffe fo ftark erhitzt, dafs alles Waffer in Dampf verwandelt wird. Das Endrefultat ift Schwefeleifen, im Zuftande der feinften Zertheilung, ein fchwarzes Pulver darftellend, welches beim Uebergiefsen mit verdünnter Schwefel- oder Salzfäure eine höchft lebhafte Entwickelung von Hydro-

thionſäuregas veranlaſst und darum von *Gay-Luſſac* zur *ſchnellen* Bereitung dieſer Säure empfohlen wird. Es muſs in luftdicht verſchloſſenen Gläſern aufbewahrt werden, wenn man es vorräthig halten will.

Eigenſchaften. Das auf pyrochemiſchem Wege dargeſtellte Einfach-Schwefeleiſen iſt eine ſchwarzgraue oder gelbliche, metalliſch glänzende, ſpröde Maſſe, welche magnetiſch reagirt und in der Weiſsglühhitze ſchmilzt, ohne dabei zerſetzt zu werden. Es verwittert allmählig an feuchter Luft und verwandelt ſich dabei durch Aufnahme von 4 Atomen Sauerſtoff in ſchwefelſaures Eiſenoxydul. Verdünnte Schwefel- und Salzſäure löſt es ganz und mit Entwicklung von Hydrothionſäuregas auf. Wird es mit der Hälfte ſeines Gewichts Schwefel ſo lange gelinde erhitzt, bis der Ueberſchuſs von Schwefel verflüchtigt iſt, ſo entſteht ein voluminöſes, dunkelgelbliches, metalliſchglänzendes Pulver, welches Doppel-Schwefeleiſen (FeS^2) iſt. Dieſes unterſcheidet ſich von dem Einfach-Schwefeleiſen darin, daſs es nicht magnetiſch reagirt und von Säuren nicht aufgelöſt wird, alſo auch keine Hydrothionſäure entwickelt. Das Doppel-Schwefeleiſen findet ſich natürlich als Schwefelkies und verbunden mit 6 Atomen Einfach-Schwefeleiſen als Magnetkies, welcher im Groſsen auf Eiſenvitriol benutzt wird.

Anderthalb-Schwefeleiſen entſteht, wenn Eiſenoxyd bis zu + 100° Celſ. erhitzt und bei dieſer Temperatur der Reaction der Hydrothionſäure ausgeſetzt wird.

Halb-Schwefeleiſen wird gebildet, wenn man über glühendes ſchwefelſaures Eiſenoxydul Waſſerſtoffgas leitet. Behandelt man auf gleiche Weiſe das baſiſche ſchwefelſaure Eiſenoxydul, ſo entſteht *Achtel-Schwefeleiſen.*

IV. Schwefel und andere Erzmetalle.

Schwefelmangan, Schwefelzink u. ſ. w.

Schwefelmangan (MnS), welches ſtatt des einfach-Schwefeleiſens zur Darſtellung der Hydrothionſäure benutzt werden kann, erhält man, wenn fein gepulvertes Manganhyperoxyd (Braunſtein) mit ſeinem gleichen Gewichte Schwefel gemengt, in einem bedeckten Tiegel nach und nach bis zum Glühen erhitzt wird. Es entwickelt ſich ſchwefelige Säure und als Rückſtand bleibt Schwefelmangan, eine dunkelolivengrüne Maſſe. Wird die Auflöſung von einem Manganoxydulſalz mit der Auflöſung von einem einfachen Schwefelalkalimetall vermiſcht, ſo entſteht Schwefel-

manganhydrat, von ziegelrother Farbe, welches in der Luft weiſs wird, beim Erhitzen Waſſer ausgiebt und dann eine grüne Farbe annimmt.

Schwefelzink (ZnS), welcher natürlich als *Blende* vorkommt, wird gebildet, wenn man Hydrothionſäuregas durch eine möglichſt neutrale Zinkſalzauflöſung ſtrömen läſst, ſo lange als ein weiſser Niederſchlag entſteht. Dieſer Niederſchlag iſt Schwefelzinkhydrat, welches beim Erhitzen in einem luſtleeren Gefäſse etwas Waſſer ausgiebt und blaſsgelb wird.

Schwefelcadmium (CdS) kann ſowohl auf dem trocknen, als auf dem naſſen Wege gebildet werden, indem man entweder Kadmiumoxyd mit Schwefel glüht, oder indem man Hydrothionſäuregas in die Auflöſung eines Kadmiumſalzes ſtrömen läſst. Es hat eine glänzend feuergelbe Farbe, ſchmilzt in Weiſsglühhitze und bildet beim Erſtarren glimmerartige citronengelbe Blättchen. Es unterſcheidet ſich von dem ihm ähnlichen Auripigment (Schwefelarſenik) dadurch, daſs es nicht flüchtig und in Aetzammoniak unauflöslich iſt.

Schwefelzinn. Das Zinn verbindet ſich mit dem Schwefel, ſowohl auf dem trocknen, als auf dem naſſen Wege, in 2 Verhältniſſen zu *Einfach* und *Doppel-Schwefelzinn*, welche Verbindungen in ihrer Zuſammenſetzung den 2 Oxyden des Zinns proportional ſind. Wird Zinnchlorür oder ein Zinnoxydulſalz mit Hydrothionwaſſer vermiſcht, ſo erfolgt ein dunkelrothbrauner Niederſchlag, welcher beim Trocknen ſchwarz wird, in hoher Temperatur ſchmilzt und dann zu einer bleigrauen, blätterig kryſtalliniſchen Maſſe erſtarrt. Dieſe iſt Einfach-Schwefelzinn (SnS). Werden 12 Th. Zinn mit 6 Th. Queckſilber amalgamirt und in einem Glasmörſer mit 7 Th. Schwefelblumen und 6 Th. Salmiak zuſammengerieben und wird darauf dieſes Gemenge in einem Glaskolben im Sandbade erſt langſam und ſchwach, bis keine weiſsen, nach Hydrothionſäure riechenden Dämpfe ſich mehr entwickeln, und dann etwa einige Stunden lang ſtärker bis zum anfangenden Glühen der Sandkapelle erhitzt; ſo erhält man, auſser einem Sublimat von Zinnober und Zinnchlorür, eine goldglänzende ſchuppige Maſſe, welche Doppel-Schwefelzinn (SnS^2) iſt und *Muſiv-Gold* (*Aurum muſivum* oder *moſaicum*) genannt wird.

Schwefelkupfer. Auch das Kupfer verbindet ſich mit dem Schwefel in 2 Verhältniſſen. Wird metalliſches oder oxydirtes Kupfer mit Schwefel geglüht, ſo entſteht *Einfach-Schwefelkupfer* (CuS), eine ſchwarzgraue, etwas metalliſch glänzende Maſſe. In früheren Zeiten war dieſe Verbindung unter dem Namen: *gebranntes* Kupfer (*Cuprum ſ. Aes uſtum*) officinell. Jetzt ſtellt man ſie durch Cämentation im Groſsen dar, um daraus durch Oxydation (Röſten unter dem Zutritte der Luft u. ſ. w.) das ſchwefelſaure Kupferoxyd zu bereiten. *Doppel-Schwefelkupfer* (CuS^2) kann nur auf naſſem Wege durch Fällen der Auflöſung eines Kupferoxydſalzes mit gasförmiger oder wäſſeriger Hydrothionſäure gebildet werden. Der Niederſchlag erſcheint anfangs dunkel-

bräunlich, wird aber nachher schwarz und beim Trocknen dunkelolivengrün.

Keines dieser Schwefelmetalle ist officinell.

V. Schwefel und Antimon.

Schwefelantimon. *Sulphuretum Stibii.*

Das Antimon kann sich, nach ältern und neuern Erfahrungen, mit Schwefel in 3 verschiedenen Verhältnissen verbinden. Die Verbindungen, welche dadurch hervorgehen, entsprechen in ihrer Zusammensetzung den 3 Oxyden des Antimons. Das *erste Schwefelantimon*, welches aus 1 Doppelatom Antimon und 3 Atomen Schwefel besteht, also $\text{Ş}bS^3$ ist, findet sich ziemlich häufig im Mineralreich als Grauspiessglanzerz und ist schon seit den frühesten Zeiten bekannt. Es wird künstlich erhalten 1) auf trocknem Wege, wenn 8 Theile metallisches Antimon mit 3 Theilen Schwefel (oder auch Antimonoxyd oder antimonige Säure mit gleichen Theilen Schwefel) vermengt und erhitzt werden, und 2) auf nassem Wege, wenn eine Auflösung von Antimonoxyd in Weinstein mit Hydrothionsäure niedergeschlagen wird. Das durch Präcipitation gewonnene Schwefelantimon hat im feuchten Zustande eine feuerrothe, getrocknet aber eine braunrothe Farbe und ist in der Pharmacie nnter dem Namen *Mineralkermes* (*Kermes mineralis*) bekannt. Wir wollen es *gefälltes Schwefelantimon* (*Sulphuretum Stibii praecipitatum*), das auf trockenem Wege erhaltene Produkt aber *geschmolzenes* oder *schwarzes Schwefelantimon* (*Sulphuretum Stibii fusum s. nigrum*) nennen. Das *zweite Schwefelantimon*, bestehend aus 1 Atom Antimon und 2 Atomen Schwefel ($= SbS^2$) kommt nicht natürlich vor: es wird erhalten, wenn durch eine mit vielem Wasser verdünnte Auflösung des antimonigsauren Kalis in Salzsäure Hydrothionsäuregas geleitet wird. Es ist in der Farbe ganz dem gefällten ersten Schwefelantimon ähnlich und kommt mit diesem gemengt in dem nach der schwedischen Pharmacopöe bereiteten Goldschwefel (*Sulphur auratum antimonii*) vor. Das *dritte Schwefelantimon*, welches seiner Zusammensetzung nach mit der der Antimonsäure proportional, also $\text{Ş}bS^5$ ist, entsteht, wenn Antimonsuperchlorid oder Antimonsäurehydrat mit Hydrothionsäure behandelt wird. Es ist heller von Farbe, als jede der 2 vorhergehenden Verbindungen und stellt denjenigen Goldschwefel dar, welcher in Deutschland officinell ist. Die Kenntniss von der chemischen Constitution der 3 Sulphuride des Antimons verdanken wir *Berzelius* und *Heinr. Rose* (s. *Poggendorff's* Annalen d. Phys. und Chem. Bd. 3. S. 447—452.).

a) Schwarzes Schwefelantimon. *Sulphuretum Stibii nigrum.*

Synonyme. Schwefelspiessglanz (*Stibium s. Antimonium sulphuratum*).

Gewinnung. Das faſt in allen Ländern Europa's, beſonders aber in Ungarn am reichlichſten und reinſten, natürlich vorkommende Schwefelantimon wird von den Gangarten (dem Quarz, Schwerſpath und Kalkſpath), welche es begleiten, auf folgende Art getrennt. Man füllt irdene Töpfe, deren Boden durchlöchert iſt, mit dem kleingeſchlagenen Erze an, und ſetzt dieſelben auf andere, die bis auf die Hälfte in die Erde eingegraben ſind. Darauf legt man Feuer um die oberſten Gefäſse, wodurch das Schwefelantimon in Fluſs kommt, die Gangart verläſst und durch die Löcher im Boden in die untern Töpfe abflieſst, worin es beim Erkalten zu einer feſten Maſſe erſtarrt. Das ſo erhaltene Produkt wird unter dem Namen: *Antimonium crudum*, in den Handel gebracht. Daſſelbe iſt aber kein völlig reines Schwefelantimon, denn es enthält faſt immer Schwefelblei und Schwefeleiſen und nicht ſelten auch etwas Arſenik, eignet ſich daher nicht zum medicinischen Gebrauche. Ein reines Schwefelantimon kann nur durch Verbindung des reinen Antimons mit reinem Schwefel erhalten werden.

Darſtellung. Nach der neuen preuſs. Pharmacopöe ſoll das zum officinellen Gebrauche beſtimmte Schwefelantimon aus 21 Theilen käuflichen Antimons und 9 Theilen gereinigten Schwefels zuſammengeſetzt werden. Das Antimon wird aufs feinſte gepulvert, mit dem Schwefel aufs innigſte gemengt, das Gemenge in einen Schmelztiegel gelegt, mit einer daumensdicken Lage ganz trocknen (decrepitirten) Kochſalzes bedeckt und nun dem Feuer ausgeſetzt, daſs der Tiegel, wenn die Maſſe 30 Unzen beträgt, ½ Stunde lang glühe. Man nimmt dann den Tiegel heraus, zerſchlägt denſelben, wenn er erkaltet iſt, und trennt das gebildete Schwefelantimon, welches ſich als eine ſchwarze, glänzende und ſtrahlige Maſſe darſtellt, von der Schlacke (Kochſalzdecke) und dem etwa noch vorhandenen, nicht geſchwefelten, Antimon.

Erklärung. Antimon und Schwefel durchdringen ſich gegenſeitig in hoher Temperatur unter ſchwacher Feuererſcheinung zu erſtem Schwefelantimone, wobei der überſchüſſige Schwefel ſich verflüchtigt. Die Decke von Kochſalz verhindert den Zutritt des atmoſphäriſchen Sauerſtoffs und das Verbrennen des Schwefels.

Eigenſchaften. Das geſchmolzene Schwefelantimon erſcheint als eine ſchwarze (oder vielmehr

dunkelbleigraue), metallifch glänzende, ftrahlig kryftallinifche Maffe von 4,16 fpec. Gewicht. Es ift fpröde, läfst fich leicht zerreiben und giebt, wenn es chemifch rein ift, ein rothbraunes Pulver; das gewöhnliche, im Handel vorkommende, Schwefelantimon ftellt zerieben ein fchwarzes Pulver dar. Es ift luftbeftändig, leicht fchmelzbar und in fehr hoher Temperatur flüchtig. In concentrirter Salzfäure wird es mit Entwickelung von Hydrothionfäuregas vollftändig aufgelöft: aus der Menge des letztern und der Quantität des in der Auflöfung enthaltenen Antimons berechnete man feine Zufammenfetzung: man fand diefs proportional der des Antimonoxyds. Der Schwefelantimon ift alfo eine Verbindung von 1 doppeltem ($= 2 \times 64{,}5$) Antimon und 3 Atomen ($= 3 \times 16$) Schwefel und hat die chemifche Formel $-SbS^3$.

Wird das Schwefelantimon (im gepulverten Zuftande) unter dem Zutritte der Luft erhitzt, fo oxydiren fich feine Beftandtheile auf Koften des Sauerftoffs der letzteren, wodurch der Schwefel in fchwefelige Säure und das Antimon in antimonige Säure verwandelt wird: erftere entweicht gasförmig und letztere, welche immer noch in kleiner Menge Schwefelantimon und Antimonoxyd enthält, bleibt als ein afchgraues Pulver zurück. Diefes Pulver heifst *Spiefsglanzafche* (*Cinis Antimonii*); es wird zur Bereitung des Spiefsglanzglafes (f. S. 168) benutzt.

Das Schwefelantimon hat die fehr merkwürdige Eigenfchaft, dafs es fich in einer kochenden Auflöfung von kohlenfäuerlichem Kali oder Natron zu einer farblofen oder blafsgelblichen Flüffigkeit auflöft, ohne dafs dabei das kohlenfaure Salz zerfetzt oder die Zufammenfetzung des Schwefelantimons verändert wird, und dafs es fich nachher beim Erkalten der Flüffigkeit als Kermes wieder ausfcheidet. Man benutzt, wie wir fogleich fehen werden, diefes Verhalten, um Kermes (gefälltes Schwefelantimon) zum medicinifchen Gebrauche darzuftellen.

b) Gefälltes Schwefelantimon. *Sulphuretum Stibii praecipitatum.*

Synonyme. Kermes, Mineralkermes (*Kermes mineralis*), rother Spiefsglanzfchwefel (*Sulphur ftibiatum rubrum*), Cartheuferpulver (*Pulvis Carthufianorum*).

Geschichte. Die Bereitung des Kermes wurde zuerst im Jahr 1658 von *Glauber* (s. dessen *Furni philosoph. II. p.* 197) und nachher, im Jahre 1707, von *Lemery* (in dessen *Traité de l'antimoine* 1707.) beschrieben. In Frankreich selbst wurde aber dieses Präparat erst durch einen Klosterbruder, mit Namen *Simon*, dem die Bereitungsart desselben von einem Chirurgus *La Ligerie* (der sie seinerseits von *Chastenay* aus Landau, und dieser wiederum von einem Schüler *Glauber's* erhalten hatte) unter dem Siegel des Geheimnisses mitgetheilt worden war, allgemein bekannt. Da *Simon* Apotheker der Cartheusermönche war und dieses Präparat nur in der Apotheke der Cartheuser bereitet wurde, so erhielt es den Namen *Cartheuserpulver*. Die französische Regierung kaufte im Jahre 1720 dem *La Ligerie* das Geheimniss ab, und machte die Bereitungsart des *Kermes* (welchen Namen das Präparat wegen der Aehnlichkeit seiner Farbe mit der des vegetabilischen Kermes erhalten hat) öffentlich bekannt. Diese bestand darin, dass man fein gepulvertes (oder auch nur gröblich zerstossenes und in dichte Leinwand eingebundenes) Schwefelantimon mit einer Auflösung von kohlensäuerlichem Kali mehrere Stunden lang kochte, dann die Flüssigkeit kochend heiss filtrirte und erkalten liess. Beim Erkalten derselben scheidet sich das aufgelöste Schwefelantimon als Kermes, d. h. in Gestalt eines braunrothen Pulvers aus, welches sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wird. Mehrere Chemiker älterer und neuerer Zeit bemühten sich, dieses Verfahren, welches zwar einfach, aber langwierig ist und nur geringe Ausbeute an Kermes gewährt, zu verbessern. Aber fast keine der versuchten, vorgeschlagenen und empfohlenen Verbesserungen zeigte sich bei näherer Prüfung ganz fehlerfrei, und gewissenhafte Pharmaceuten kehrten daher immer wieder zur alten Darstellungsweise des genannten Präparats zurück. Wir wollen die verschiedenen Methoden der Kermesbereitung, welche theils gesetzlich eingeführt, theils von zuverlässigen Chemikern empfohlen worden sind, näher beschreiben.

Darstellung. Die ursprüngliche Bereitungsart des Kermes besteht darin, dass man 4 bis 8 Theile gepulvertes Schwefelantimon in einer eisernen Schale mit einer Auflösung von 1 Theil kohlensäuerlichem Kali in 16 Theilen Wasser 1 bis 2 Stunden lang kocht und dann die Flüssigkeit kochend heiss in ein Gefäss mit kaltem Wasser filtrirt. Während des Erkaltens scheidet sich der Kermes als ein lockeres Präcipitat von braunrother Farbe aus. Das unaufgelöste Schwefelantimon wird wiederholt mit der von dem Niederschlage abgegossenen Kaliauflösung gekocht, so lange, als sich aus der kochendheiss filtrirten Flüssigkeit noch Kermes abscheidet, worauf der aus den verschiedenen Abkochungen niedergefallene Kermes zusammengemischt, sorgfältig mit Wasser abgewaschen und getrocknet wird. Das zu dieser Arbeit bestimmte koh-

lensäuerliche Kali soll man nach *La Ligerie's* Vorschrift durch Verpuffen des Salpeters mit Kohle darstellen und an der Luft zerfliefsen lassen. Man hielt sich nicht immer streng an diese Vorschrift, sondern erlaubte sich, gereinigte Pottasche anzuwenden, was zur Folge hatte, dafs das Präparat nicht selten mit Kieselsäure verunreinigt und dadurch, so wie auch durch andere Umstände von sehr ungleicher Beschaffenheit in seinem Aeufsern u. s. w. erhalten wurde. Nach *Cluzel* d. j. (s. *Trommsdorff's* Journ. d. Pharm. Bd. 17. S. 203 ff.), welcher die Bedingungen der Bereitung des Kermes auf nassem Wege am genauesten erforscht hat, erhält man dieses Präparat in der gröfsten Menge und von stets gleicher und schönster Beschaffenheit, wenn man 1 Theil feingepulvertes oder geschlämmtes Schwefelantimon mit $22\frac{1}{2}$ Theilen krystallisirtem kohlensäuerlichen Natron und 250 Theilen Wasser $\frac{1}{2}$ oder höchstens $\frac{3}{4}$ Stunden lang kocht, die Flüssigkeit dann kochendheifs in vorher erwärmte Gefäfse filtrirt, diese bedeckt und nach und nach erkalten läfst. Nach Verlauf von 24 Stunden hat aller Kermes sich abgesetzt. Man giefst die überstehende Flüssigkeit (die Auflösung des kohlensäuerlichen Natrons) von dem Niederschlage ab, sammelt diesen auf einem Filter, wäscht ihn mit *gekochtem* Wasser, welches man, gegen den Zutritt der Luft geschützt, erkalten lassen, aus und trocknet ihn bei einer Temperatur von + 20° bis 25° Cels. Der so erhaltene Kermes ist leicht, sammtartig und von schön dunkelbraun - purpurrother Farbe. *Bucholz* d. J. (s. *Berl.* Jahrbücher der Pharmacie. Bd. 29. a. 1827. S. 26.) hat dieses, jetzt in allen französischen Officinen eingeführte Verfahren geprüft und es sehr vortheilhaft und empfehlenswerth gefunden. Derselbe trug das Schwefelantimon in die kochende Natronsalzauflösung (was auch *Cluzel* empfiehlt, damit erst alle Luft aus dem Wasser entfernt werde, weil, nach seiner Erfahrung, der Sauerstoff derselben auf das Präparat nachtheilig wirkt), wobei ein lebhaftes, fast stürmisches Aufbrausen, von plötzlich gebildetem Wasserdampf herrührend, erfolgte, und erhielt, durch wiederholtes Auskochen, aus $7\frac{1}{2}$ Unzen Schwefelantimon 6 Unzen Kermes. Man gewinnt bei dem von *Cluzel* gewählten grofsen Verhältnifs von kohlens. Alkali gleich in einer einzigen Operation so viel Kermes, wie sonst

aus derselben Quantität von Schwefelantimon nur durch 90 Abkochungen erhalten werden konnte.

Nach *Dossie* (s. Geöffnetes Laboratorium. 2te Ausgabe. Altenburg 1783), *Baumé*, *Hagen* u. A. gewinnt man den Kermes auf eine weit kürzere Art, wenn man eine klare Aetzkalilauge, die aus 4 Theilen gereinigter Pottasche, 24 Theilen Wasser und der erforderlichen Menge frisch gebranntem Kalk bereitet worden, mit 2, oder besser 4 Theilen höchst fein zerriebenem Schwefelantimon ¼ Stunde lang kocht, die Auflösung kochendheiſs filtrirt und in einem gläsernen Gefäſse zum Erkalten hinstellt. So wie die Flüssigkeit erkaltet, fällt der bis dahin aufgelöste Kermes als ein braunrothes Pulver zu Boden, welches man auf einem Filter sammelt, wohl auswäscht und trocknet. Das rückständige Schwefelantimon kann man mit der vom Kermes abgegossenen Lauge mehrere Male nach einander kochen und damit so lange fortfahren, als noch Kermes erhalten wird. Das Präparat kommt nach *Duflos* (s. *Brandes* Archiv Bd. 31. S. 110 ff.) mit dem vorhergehenden überein, verhält sich nämlich, wie reines Schwefelantimon, ist aber nach *Cluzel* nicht so purpurfarbig, glänzend und sammtartig, wie das mit kohlensaurem Natron bereitete. Wird bei diesem Verfahren ein Ueberschuſs von Aetzkali angewendet, oder wird der ausgeschiedene Kermes nicht sorgfältig genug mit heiſsem Wasser ausgesüſst, so erhält man nach *Duflos* ein mit Antimonoxydkali verunreinigtes Präparat. — Wird das Schwefelantimon mit einem groſsen Ueberschuſs von Aetzkalilauge behandelt, so bleibt aller Kermes aufgelöst. Vermischt man aber die klare Flüssigkeit mit einer Auflösung von neutralem kohlensauren Kali oder Natron, so scheidet sich derselbe augenblicklich in gröſster Menge aus.

Eine dritte Methode, den Mineralkermes zu bereiten, brachte *Geoffroy* (s. *Mémoires de l'academie des sciences* 1743 *p.* 417 u. 1735 *p.* 54 u. 311 in Vorschlag. Nach demselben soll man 2 Theile Schwefelantimon mit 1 Theil kohlensäuerlichem Kali zusammenschmelzen, die geschmolzene Masse, nach dem Erkalten, mit Wasser auskochen, die Flüssigkeit filtriren und dieselbe in siedendes Wasser abflieſsen lassen, welches dann bei seinem Erkalten den Kermes (und zwar, nach *Geoffroy's* Angabe, 6 Quentchen desselben auf 1 Unze Schwefelantimon gerechnet) fallen läſst. Das

ſo erhaltene Präparat iſt jedoch, wie *Geoffroy* ſelbſt geſteht, nicht ſo fein, zart und ſammtartig, wie das auf die gewöhnliche Art (auf naſſem Wege) bereitete. Dieſe Methode der Kermesbereitung wurde von den Herausgebern der *Pharmacopoea Boruſſica* von 1799 geſetzlich eingeführt und auch von *Berzelius* als die beſte empfohlen. Letzterer beſchreibt das dabei zu befolgende Verfahren und den Prozeſs folgendermaſsen. 1 Theil reines kohlenſäuerliches Kali wird mit 2$\frac{2}{3}$ Theilen fein geriebenem Schwefelantimon genau gemiſcht und in einem bedeckten Tiegel langſam erwärmt, bis die Maſſe, ohne zu kochen, ruhig flieſst. Es oxydirt ſich dabei auf Koſten des Kali's eine Portion Antimon; es bildet ſich antimonſaures Kali und zugleich eine Verbindung vom Antimonoxyd mit Schwefelantimon (*Crocus antimonii*), wobei auch der mit dem oxydirten Antimon vorher verbundene Schwefel vom Kalium zu Schwefelkalium aufgenommen wird, welches ſich mit dem Ueberreſte des zugeſetzten Schwefelantimons zu einem Doppelſulphuretum verbindet, worin das Antimon 3mal ſo viel Schwefel, als das Schwefelkalium enthält. Dieſe Maſſe iſt leichtflüſſig und geſteht zu einem leberbraunen Körper, *Hepar antimonii* genannt, welcher aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Durch zugeſetztes Waſſer wird dieſes Doppelſulphuretum zerſetzt; es löſt ſich Schwefelkalium in der Flüſſigkeit auf und nimmt eine Portion Schwefelantimon in die Flüſſigkeit mit, deſſen Menge gröſser ausfällt, je nachdem die Flüſſigkeit mehr concentrirt iſt, und weit mehr bei der Siedhitze, als in der Kälte beträgt. Man kocht deſswegen die Maſſe mit Waſſer, und filtrirt ſie noch kochend durch ein vorher bis + 100° Celſ. erhitztes Filtrum. Das Durchgehende iſt klar und ungefärbt oder nur wenig gefärbt, aber es wird in wenigen Augenblicken trübe und ſetzt Schwefelantimon oder Kermes in leichten braunen Flocken ab, die nachher auf einem Filter geſammelt und gewaſchen werden. Wenn die Flüſſigkeit, woraus ſich Kermes abgeſetzt hat, mit dem unaufgelöſten Rückſtande gekocht wird, ſo nimmt ſie eine neue Portion davon auf, die ſich beim Erkalten wieder abſetzt, und dieſes kann fortgeſetzt werden, bis daſs nur die Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon zurückbleibt, die von dieſer Flüſſigkeit nicht aufgelöſt wird. — Wird die Flüſſigkeit, woraus ſich Kermes durch Abkühlung abgeſetzt hat,

mit einer in kleinen Portionen allmählig zugefetzten Säure gemifcht, fo erhält man im erften Augenblicke einen hellern Niederfchlag, der, wenn man ihn einige Augenblicke ftehen läfst, dunkelbraun und dem Kermes völlig ähnlich wird, mit welchem er auch, der Zufammenfetzung nach, identifch ift. Filtrirt man die Flüffigkeit, wenn diefer Niederfchlag fich gerade abgefetzt hat, welcher Punkt jedoch nicht fo leicht zu treffen ift, und wird die Flüffigkeit dann mit einer neuen Portion Säure gefällt, fo erhält man einen hellen, hochgelben oder feuerrothen Niederfchlag und es entwickelt fich endlich Schwefelwafferftoffgas. Diefer röthere Niederfchlag ift eine höhere Schwefelungsftufe des Antimons, der antimonigen Säure proportional, und die fich theils durch die Zerfetzung der in der Flüffigkeit befindlichen antimonigen Säure (?) durch Schwefelwafferftoffgas, und theils dadurch gebildet hat, dafs während der Zeit, dafs die Flüffigkeit der Berührung der Luft ausgefetzt gewefen war, ein Theil von Kalium oxydirt worden ift, deffen Schwefel fich mit einem anderen Theil des Schwefelkaliums (?) verbunden hat, welches dadurch einen Ueberfchufs vom Schwefel erhält, der fich im Augenblick des Niederfchlages mit dem Schwefelantimon verbindet und es auf eine höhere Schwefelungsftufe bringt.

Wir fügen zu diefer Expofition von *Berzelius* die Bemerkung, dafs es nicht das Schwefelkalium, fondern eine falzartige Verbindung deffelben mit dem zweiten oder dritten Schwefelantimon ift, welche in der Siedhitze das erfte Schwefelantimon auflöft und diefes beim Erkalten als Kermes wieder fallen läfst, und dafs eine folche Verbindung am vortheilhafteften durch Schmelzen des Schwefelantimons mit fchwefelfaurem Kali und Kohle dargeftellt werden kann. Diefe Bereitungsart des antimonfchwefeligen Schwefelkaliums, Behufs der Darftellung des Kermes, wurde zuerft 1806 von *Dörffurth* (f. deffen deutfch. Apothekerbuch, Th. 2. S. 2426) angegeben und nachher von *Bucholz* als fehr vortheilhaft empfohlen. Letzterer (f. deffen Almanach für Scheidek. u. Apoth. 1811. S. 148) fchreibt vor: ein Gemenge von 6 Th. gepulvertem fchwefelfaurem Kali, 6 Th. fein zerriebenem Schwefelantimon und 1 Th. fehr fein gepulverter Kohle in einem bedeckten Schmelztiegel fo lange der Glühhitze auszufetzen, bis die fchmelzende Maffe nicht mehr fchäumt, fondern ruhig fliefst;

die feurig fliefsende Maſſe in einen eiſernen Mörſer auszugieſsen, dieſelbe nach dem Erkalten gröblich zu zerſtoſsen, ſie mit ihrem gleichen Gewichte, oder etwas mehr, Waſſer in einem eiſernen Topfe (etwa 5 bis 10 Minuten lang) zu kochen, die Auflöſung kochendheiſs zu filtriren und das Filtrat, wenn es klar erſcheint, mit der 20- bis 30fachen Gewichtsmenge reinen Waſſers zu vermiſchen. Durch dieſe Verdünnung der filtrirten Auflöſung wird bewirkt, daſs das in dem antimonſchwefeligen Schwefelkalium aufgelöſte Schwefelantimon ſich als Kermes ausſcheidet, der dann von der überſtehenden Flüſſigkeit getrennt zu wiederholten Malen mit Waſſer ausgewaſchen und an einem dunkeln Orte getrocknet wird. Die vom Kermes abgegoſſene Flüſſigkeit enthält antimonſchwefeliges Schwefelkalium aufgelöſt und giebt beim Vermiſchen mit einer Säure eine reichliche Menge ſchönen Goldſchwefels. *Pagenſtecher* und *Duflos* (ſ. *Buchner's* Repertor. Bd. 14. S. 194—211 und *Brandes* Archiv f. d. Pharmac. Bd. 31. S. 116 ff.) haben den nach dieſer und der *Geoffroy-Berzelius'ſchen* Methode dargeſtellten Kermes unterſucht und in jeder Art deſſelben eine bedeutende Menge Antimonoxyd gefunden. Man darf daher keine dieſer Methoden befolgen, wenn man ein völlig untadelhaftes Präparat gewinnen will. *Duflos* hat zugleich bewieſen, daſs die *Bucholz'ſche* Methode nur dann einen oxydfreien Kermes liefert, wenn man, ſtatt $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{4}$ Kohle und die doppelte Menge Schwefelantimon anwendet. Man vermenge alſo 6 Theile gepulvertes ſchwefelſaures Kali mit $1\frac{1}{2}$ Theilen gepulverter Kohle und 12 Theilen fein zerriebenem Schwefelantimon und laſſe das Gemenge in einem bedeckten Tiegel, unter öfterem Umrühren, ſo lange ſchmelzen, bis das ſchwefelſaure Kali durch die Reaction der Kohle zu Schwefelkalium reducirt iſt, d. h. bis die Maſſe nicht mehr ſchäumt, ſondern ruhig flieſst, und behandle dann die ausgegoſſene und erkaltete Maſſe auf die angezeigte Art mit Waſſer. Man laſſe aber die kochendheiſs filtrirte Auflöſung derſelben nicht in kaltes, ſondern in kochendes Waſſer abflieſsen und die Flüſſigkeit langſam erkalten, damit der ſich (nach und nach) ausſcheidende Kermes eine ſchöne braun-purpurrothe Farbe erhalte — und koche dann die rückſtändige Maſſe mit der von dem Kermes abgegoſſenen ſchwefelſalzigen Flüſſigkeit wiederholt und ſo lange aus, als noch Kermes erhalten wird.

Die neueſte preuſs. Pharmacopöe ſchreibt vor: 8 Theile metalliſches Antimon, 4 Theile gereinigten Schwefel und 6 Theile waſſerleeres kohlenſäuerliches Natron zuſammenzureiben, das Gemenge bei mäſsigem Feuer zu ſchmelzen, die flieſsende Maſſe auszugieſsen, nach dem Erkalten zu pulveriſiren, mit der 10fachen Gewichtsmenge Waſſers, unter fleiſsigem Umrühren eine Viertelſtunde zu kochen und die Flüſſigkeit kochendheiſs zu filtriren; dieſelbe dann nach dem Erkalten von dem ſich ausgeſchiedenen Kermes mittelſt eines Filters abzuſondern, ſie mit dem unaufgelöſten Rückſtande aufs Neue eine Viertelſtunde lang zu kochen, zu filtriren und dieſe Operation 4mal zu wiederholen, hierauf den bei dieſen Operationen entſtandenen Kermes mit lauwarmem *deſtillirten* Waſſer auszuwaſchen, denſelben an einem ſchattigen Orte bei einer Temperatur, die nicht über $+ 25°$ Celſ. geht, zu trocknen und in einem gut verſchloſſenen Gefäſse an einem ſchattigen Orte aufzubewahren. Dieſe Vorſchrift zur Bereitung des Kermes weicht von der von *Geoffroy* und *Berzelius* gegebenen bloſs darin ab, daſs, ſtatt des natürlichen Schwefelantimons, ein Gemeng von metalliſchem Antimon und Schwefel und, ſtatt des kohlenſäuerlichen Kali's, kohlenſäuerliches Natron vorgeſchrieben iſt. Der hiernach bereitete Kermes ſoll aber ebenfalls antimonoxydhaltig ſeyn.

Duflos machte bei einer Unterſuchung des antimonſchwefeligen Schwefelnatriums (des *Schlippe'ſchen* Goldſchwefelſalzes) die Beobachtung, daſs die ſiedende Auflöſung dieſes Salzes in Waſſer die Eigenſchaft hat, eine groſse Menge Antimonmetall aufzulöſen und dieſes nachher beim Erkalten als reinen Kermes wieder fallen zu laſſen. *Duflos* benutzte dieſe Beobachtung techniſch und gründete darauf folgende neue Bereitungsart des Kermes: 25 Theile antimonſchwefeliges Schwefelnatrium ($2 NaS + SbS^5$) werden in der 10fachen Menge deſtillirten Waſſers aufgelöſt und in einem blanken eiſernen Keſſel mit 8 Theilen geſchlämmten Antimon(metall) 1 Stunde lang gekocht, wobei man Sorge trägt, das verdunſtete Waſſer durch friſches zu erſetzen. Die Flüſſigkeit wird hierauf in ein Gefäſs, worin 16 Theile Kochſalz oder 32 Theile Glauberſalz in 160 Theilen Waſſer aufgelöſt enthalten ſind, unter fortwährendem Umrühren filtrirt und alsdann der Ruhe überlaſſen. Der Kermes ſcheidet ſich als flockiges Prä-

cipitat von dunkelbraunrother Farbe ab. Er wird auf einem Filter gesammelt und mit Wasser so lange ausgesüsst, bis dieses geschmacklos abläuft. Das Filter nebst Inhalt wird hierauf durch wiederholt umgeschlagenes Fliesspapier und gelinden Druck vom grössten Theile der anhängenden Feuchtigkeit befreit, an einem dunkeln, mäsig warmen Orte getrocknet und sorgfältig aufbewahrt. Der gewonnene Kermes soll 10 bis 12 Theile betragen. Durch Zersetzung der vom Kermes abfiltrirten Flüssigkeit mittelst einer verdünnten Säure erhält man noch 6—8 Theile schönen Goldschwefel. Der obige Zusatz vom Kochsalz oder Glaubersalz soll blos dazu dienen, die vollkommene Abscheidung des Kermes zu befördern und die Verunreinigung des nachher zu fällenden Goldschwefels mit Kermes zu verhindern.

Das zweckmäsigste Verfahren, den Kermes zu bereiten, besteht darin, dass man Brechweinstein (*Tartarus stibiatus*) in destillirtem Wasser auflöst und in die Auflösung so lange Hydrothionsäuregas strömen lässt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, worauf letzterer durch oft wiederholtes Aussüssen mit heissem Wasser von allem mit niedergefallenen Weinstein befreit und dann getrocknet wird. Die Farbe des so erhaltenen Kermes ist ungemein schön und fällt noch schöner und intensiver aus, wenn man die Auflösung des Brechweinsteins bis zum Sieden erhitzt und dann, unter fortgesetztem Erhitzen, das Schwefelwasserstoffgas einströmen lässt.

Erklärung. Die Bildung des Kermes durch Behandlung des Schwefelantimons mit kohlensäuerlichem Alkali auf nassem und trocknem Wege ist oben erklärt. Aetzkali und Schwefelantimon wirken gegenseitig zersetzend auf einander, so dass, nach *Duflos*, bei Verwendung von 7 Atomen Kali und 14 Atomen Schwefelantimon, 6 Atome des ersteren 4 Atomen des letzteren 6 Atome Schwefel entziehen und dagegen 6 Atome Sauerstoff abtreten, wodurch 6 Atome Schwefelkalium und 4 Atome Antimonoxyd gebildet werden. 2 Atome des letzteren verbinden sich mit dem unzersetzt gebliebenen 1 Atom Kali zu Antimonoxydkali (= KO + $\overline{S}bO^3$), die übrigen 2 Atome desselben treten mit 4 Atomen Schwefelantimon zu einem Oxysulphuretum des Antimons, *Crocus antimonii* genannt, zusammen, während die 6 Atome Schwefelkalium 6 Atome Schwefelantimon auflösen und eine Verbindung bilden, die beim Erkalten ihrer Auflösung in kochendem Wasser in Kermes und in basisches antimonschwefeliges Schwefelkalium zerfällt: ersterer scheidet sich in braunrothen Flocken ab und letzteres bleibt in

dem vorhandenen Waſſer aufgelöſt, damit eine Flüſſigkeit bildend, welche in der Siedhitze Schwefelantimon auflöſt und dieſes beim Erkalten wieder als Kermes fallen läſst. — Beim Schmelzen eines Gemenges von ſchwefelſaurem Kali, Schwefelantimon und Kohle entſteht, durch die Reaction des letztern auf erſteres (ſ. Erklärung S. 385) Schwefelkalium, welches ſich mit dem Schwefelantimon zu einfach-antimonſchwefeligem Schwefelkalium verbindet, und Kohlenſäure, welche gasförmig entweicht und dadurch die ſchmelzende Maſſe in ſchäumende Bewegung verſetzt. — Die Auflöſung des antimonſchwefeligen Schwefelkaliums oder Schwefelnatriums verwandelt in der Siedhitze das metalliſche Antimon in Einfach-Schwefelantimon, löſt dieſes auf und läſst es beim Erkalten als Kermes wieder fallen, wobei auch ein Theil des mit Schwefelalkalimetall verbundenen dritten Schwefelantimons durch partielle Entſchwefelung zu Kermes reducirt und Schwefelalkalimetall in Freiheit geſetzt wird. — Die neue preuſs. Pharmacopöe ſchreibt zur Darſtellung des Kermes darum metalliſches Antimon und Schwefel vor, weil das natürliche Schwefelantimon faſt immer arſenikhaltig iſt. — Die Präcipitation des Kermes aus einer Flüſſigkeit, die überſchüſſiges Alkali oder Schwefelalkalimetall enthält, durch neutrales kohlenſaures Kali oder Natron wird durch die überſchüſſige Kohlenſäure des letztern bewirkt. — Das in Weinſtein aufgelöſte Antimonoxyd bildet mit Hydrothionſäure erſtes Schwefelantimon und Waſſer ($\overline{S}bO^3 + 3HS = \overline{S}bS^3 + 3HO$), wobei der Weinſtein frei wird, welcher theils in dem vorhandenen Waſſer aufgelöſt bleibt, theils klein kryſtalliniſch mit dem Kermes niederfällt und durch Waſchen des letzteren mit heiſsem Waſſer (in welchem man etwas kohlenſaures Kali oder Natron auflöſen kann) entfernt wird. 100 Th. Brechweinſtein liefern nahe 50 Th. des ſchönſten Kermes.

Eigenſchaften. Das gefällte Schwefelantimon oder der Mineralkermes iſt, im zerriebenen Zuſtande, ein zartes, leichtes, braunrothes (oder, oft, roſtfarbenes) Pulver, welches beim Erhitzen ſchwarz wird, ſchmilzt und ſich, wenn die Luft Zutritt hat, in weiſsen Dämpfen verflüchtigt, ohne dabei zu entflammen. Es iſt in kaltem und kochendem Waſſer unauflöslich und reagirt weder auf die Organe des Geruchs, noch auf die des Geſchmacks. Von concentrirter Salzſäure wird es, unter Mitwirkung gelinder Wärme, vollſtändig aufgelöſt, wobei ſich Schwefelwaſſerſtoffgas ausſcheidet. Aetzammoniak wirkt auf den Kermes nicht, aber verdünnte Aetzkali- oder Aetznatronlauge löſt denſelben ſchon bei niederer, noch leichter aber bei erhöhter Temperatur zu einer waſſerklaren Flüſſigkeit auf, wobei anfangs *Crocus antimonii* von glänzend citrongelber Farbe und gleichzeitig Antimonoxyd-Alkali gebildet wird, welches nach erfolgter Auflöſung des

erſtern als ein graulich-weiſses kryſtalliniſches Pulver unaufgelöſt zurückbleibt, oder ſich nach einiger Zeit ausſcheidet. Die Auflöſung giebt, nach *Döbereiner's* Erfahrung, beim Vermiſchen mit Salmiak oder einem neutralen kohlenſauren Alkali, Kermes und, auf Zuſatz von Säuren, Goldſchwefel. Der Kermes iſt wie das natürliche oder ſchwarze Schwefelantimon zuſammengeſetzt und unterſcheidet ſich von dieſem bloſs darin, daſs es feiner zertheilt iſt und mehr oder weniger hygroscopiſches Waſſer enthält. Seine chemiſche Formel iſt daher ebenfalls $\dot{S}bS^3$.

Prüfung. Bei der Unterſuchung des Kermes auf ſeine Reinheit hat man nachzuſehen, 1) ob er die hier angegebenen Eigenſchaften beſitze, und 2) ob er frei von Antimonoxyd ſey. Dieſes löſt ſich auf, wenn er mit ſeinem gleichen Gewichte *Cremor tartari* und 6 Theilen Waſſer einige Miten lang gekocht wird und bildet eine Flüſſigkeit, welche, nachdem ſie filtrirt worden, vom Hydrothionwaſſer pomeranzenroth gefärbt und gefällt wird. Ein kleiner Gehalt von Antimonoxyd macht den Kermes nicht unbrauchbar.

c) Zweites und drittes Schwefelantimon.
Perſulphuretum Stibii.

Synonyme. Pomeranzenfarbenes Schwefelantimon (*Sulphuretum ſtibii aurantiacum*), Goldſchwefel oder goldfarbener Spieſsglanzſchwefel (*Sulphur auratum antimonii ſ. Sulphur ſtibiatum aurantiacum*).

Geſchichte. Der Goldſchwefel wurde zuerſt von *Baſil. Valentinus* beim Vermiſchen einer Auflöſung von Schwefelantimon in ſcharfer Buchenaſchenlauge mit Eſſig wahrgenommen. *Glauber* lehrte denſelben, im J. 1654, aus den Schlacken, die beim Glühen des geröſteten Schwefelantimons mit Weinſtein erhalten werden, darſtellen. Das Verfahren beſtand darin, daſs man jene Schlacken oder Spieſsglanzleber in Waſſer auflöſte, der Auflöſung nach dem Filtriren erſt eine geringe Menge verdünnter Säure zuſetzte und den dadurch gebildeten braunrothen Niederſchlag abſonderte, dann wieder einen kleinen Antheil Säure zufügte, den Niederſchlag abermals trennte und endlich, wenn die Flüſſigkeit auf fernerem Zuſatze von Säure einen hellen pomeranzenfarbenen Niederſchlag gab, die Präcipitation durch Säure ſo lange fortſetzte, bis nichts mehr gefällt wurde. Die 2 erſten Niederſchläge wurden, weil ſie zu ſtarkes Brechen erregten, verworfen, und nur der dritte Niederſchlag wurde unter dem Namen *Sulphur auratum tertiae praecipitationis* als Arzneimittel angewendet. *Hirſching* verbeſſerte dieſe unſichere Bereitungsart des Goldſchwefels dadurch, daſs er dem Schwefelantimon noch einen Theil Schwefel zuſetzte, d. h. eine ſchwefelreiche Spieſsglanzleber darſtellte und die Auflö-

fung derfelben, welche gleich beim erften Zufatz von Säure den verlangten hellfarbigen (mit Schwefel gefättigten) Niederfchlag gab, auf einmal mit verdünnter Schwefelfäure fällte. Nach *Hirfching* befchäftigten fich mit weiterer Verbefferung der Bereitung des Goldfchwefels, theils in ökonomifcher, theils in wiffenfchaftlicher Abficht und Beziehung, *Wiegleb*, *Göttling*, *Weftrumb*, *Hahnemann*, *Trommsdorff*, *Rink*, *Dumesnil*, *Bucholz* u. A. (f. *Dörffurth's* n. d. Apothekerbuch S. 2254 ff.)

Was die chemifche Conftitution des Goldfchwefels betrifft, fo hat *Heinr. Rofe* (f. *Poggendorff's* Annalen Bd. 3. S. 450) bewiefen, dafs er aus 1 Doppelatom Antimon und 5 Atomen Schwefel zufammengefetzt ift und weder Sauerftoff, noch Wafferftoff enthält. *Prouft* und *Berzelius* glauben aber, dafs man noch nicht wiffe, ob der Goldfchwefel eine wirkliche Verbindung von Antimon mit dem Maximum von Schwefel, oder nur ein Gemenge vom erften oder zweiten Schwefelantimon und Schwefel fey. *Berzelius* bezieht fich auf einen Verfuch von *Schrader* (f. *Gehlen's* n. allg. Journ. f. Chem. u. Phyf. Bd 3. S. 159), nach welchem aus dem officinellen Goldfchwefel durch Kochen mit Terpenthinöl Schwefel reducirt werden kann, was Viele als einen Beweis für das Dafeyn von ungebundenem Schwefel anfehen. Man kann jedoch diefen Erfolg auch als das Refultat einer chemifchen Zerfetzung des Goldfchwefels betrachten; denn die Affinität, welche die Beftandtheile deffelben verbunden erhält, ift fo fchwach, dafs fie fchon bei der Temperatur des fiedenden Terpenthinöls aufhört, thätig zu feyn, und derjenige Theil des Schwefels, welcher das Schwefelantimon zu Goldfchwefel macht, frei wird. Der Goldfchwefel enthält nur dann freien, d. h. mechanifch eingemengten Schwefel, wenn er aus einer fchwefelleberhaltigen Flüffigkeit gefällt worden. Von diefer Art ift diejenige Auflöfung des Schwefelantimons, welche erhalten wird, wenn in kochender Aetzkalilauge nach der Vorfchrift der ältern preufs. Pharmacopöe gleiche Theile Schwefelantimon und Schwefel, oder, nach *Göttling's* Vorfchrift (f. Almanach f. Scheidek. 1782. S. 168.) 2 Theile Schwefelantimon und 3 Theile Schwefel aufgelöft werden. Eine folche Flüffigkeit enthält mehr Schwefel, als das aufgelöfte Antimon binden kann, und beim Präcipitiren derfelben wird daher mit dem Goldfchwefel gleichzeitig auch Schwefelmilch gefällt, welche mit dem erftern vermengt bleibt. Bedient man fich zur Darftellung diefes Präparats des von *Schlippe* (f. *Schweigger's* Journ. f. Chem. u. Phyf. Bd 33. S. 320) entdeckten antimonfchwefeligen Schwefelnatriums, wie die Herren Herausgeber der neuen preufs. Pharmacopöe in dem Anhange zu derfelben vorfchreiben, fo erhält man ftets ein Produkt, welches in feiner Zufammenfetzung der Antimonfäure entfpricht und frei von *eingemengtem* Schwefel ift.

Darftellung des zweiten Schwefelantimons. Diefes Präparat, welches theils dem Kermes, theils dem Goldfchwefel ähnlich ift und als eine chemifche Verbindung von beiden betrachtet werden kann

(weil 2 SbS^4 = SbS^3 + SbS^5), ist zwar noch nicht officinell, kann aber, wenn es verlangt wird, nach *Duflos* (*Brandes* Archiv Bd 29. S. 59) auf folgende Art bereitet werden: 55 Theile (= 1 Atom) des ersten Schwefelkaliums, welches durch Glühen und Schmelzen eines Gemenges von schwefelsaurem Kali mit ⅕ fein gepulverter Kohle erhalten worden, werden in der 3fachen Menge destillirten Wassers aufgelöst und zu der Auflösung 32 Th. (= 2 At.) gereinigter Schwefel gesetzt. Nach vollständiger Auflösung des Schwefels, die durch gelindes Erwärmen beschleunigt werden kann, wird die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Kohle abfiltrirt, mit 64 Theilen (1 Atom) fein geschlämmtem Antimonmetall in Berührung gesetzt und damit in einem eisernen Gefäfse so lange gekocht, bis alles Antimon aufgelöst ist. Das Resultat dieser Operation ist antimonigschwefeliges Schwefelkalium ($KS + SbS^3$). Das Ganze wird dann nochmals filtrirt, mit der 4- bis 6fachen Raummenge destillirten Wassers verdünnt und so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als noch ein feuerrother Niederschlag erfolgt. Dieser Niederschlag ist das verlangte Präparat: er wird von der überstehenden Flüssigkeit abgesondert, wiederholt mit reinem Fluss- oder Regenwasser ausgewaschen, bis dieses rein abläuft, dann auf ein Filter gegeben, zwischen Löschpapier ausgedrückt, an einem schattigen Orte getrocknet, hierauf zerrieben und in verschlossenen Gläsern unter dem Namen *Sulphuretum Stibii auratum* aufbewahrt. Beim Präcipitiren dieses und des folgenden Schwefelantimons wird eine grofse Menge Hydrothionsäuregas entwickelt, und man muss daher die Operation im Freien vornehmen. — In Schweden ist das (mit Kermes vermengte) zweite Schwefelantimon officinell und wird dort auf die Art dargestellt, dass man die bei Bereitung des Kermes nach *Berzelius* Methode zurückbleibende Flüssigkeit mit einer Säure vermischt und den dadurch erhaltenen feuerrothen Niederschlag auf die oben angezeigte Art behandelt. Wollte man aus dieser Flüssigkeit das zweite Schwefelantimon rein darstellen, so müsste man zuerst mit neutralem kohlensaurem Kali allen Kermes, den sie noch aufgelöst enthält, abscheiden, und sie dann mit Säure fällen.

Darstellung des dritten Schwefelantimons. Wenn man in der nach *Duflos* Vorschrift dar-

geſtellten Auflöſung des antimonigſchwefeligen Schwefelkaliums noch 8 Theile oder, gleich im Anfange bei der Bereitung deſſelben, ſtatt 32, 40 Theile Schwefel auflöſt, ſo erhält man antimonſchwefeliges Schwefelkalium ($KS + SbS^{2\frac{1}{2}}$ oder $2KS + SbS^5$), welches mit einer verdünnten Säure zerſetzt, das bei uns unter dem Namen pomeranzenfarbener Spieſsglanzſchwefel bekannte dritte Schwefelantimon liefert. Man ſtellt aber dieſes Präparat am ſicherſten aus der Auflöſung des von *Schlippe* entdeckten *kryſtalliſirten antimonſchwefeligen Schwefelnatriums* dar, welches am vortheilhafteſten durch Reduction des ſchwefelſauren Natrons und Behandlung des Redukts mit Schwefelantimon auf folgende Art bereitet wird: Ein Gemeng von 4 Theilen feingepülvertem Schwefelantimon, 8 Theilen waſſerleerem Glauberſalz (ſchwefelſ. Natron) und 2 Theilen fein gepulverter Holzkohle wird in einem bedeckten heſſiſchen Tiegel bei anfangs ſchwachem, nacher aber verſtärktem Kohlenfeuer bis zum Schmelzen erhitzt und unter öfterem Umrühren mit einem eiſernen Spatel ſo lange geglüht, bis die ſchmelzende Maſſe nicht mehr ſchäumt, ſondern ruhig flieſst, worauf dieſelbe in einen eiſernen Mörſer ausgegoſſen und nach dem Erkalten pulveriſirt wird. Die gepulverte Maſſe wird dann in einem eiſernen Gefäſse in ihrer 4- bis 6fachen Gewichtsmenge kochenden Waſſers kochend aufgelöſt, die Auflöſung, wenn ſie ſchwarz erſcheint und eben ſo gefärbt durchs Filter geht, mit ein wenig — etwa $\frac{1}{8}$ vom Gewicht des angewandten Schwefelantimons — Schwefel gekocht, filtrirt und hierauf durch Abdampfen in einer Porzellanſchale zur Kryſtalliſation befördert. Sollte die Flüſſigkeit während des Abdampfens Kermes fallen laſſen, was zuweilen geſchieht, ſo trennt man dieſen durch nochmaliges Filtriren. Aus der hinlänglich concentrirten Salzlauge wird man nach und nach gegen 9 Theile antimonſchwefeliges Schwefelnatrium in farbloſen oder nur ſchwach gelblich gefärbten 3 ſeitigen Pyramiden und zuletzt eine Mutterlauge erhalten, welche gröſstentheils aus Aetznatron und etwas Schwefelnatrium beſteht. Man trennt dieſe von den Kryſtallen durch Abgieſsen, ſpült letztere mit ſehr wenig kaltem deſtillirten Waſſer ab und trocknet ſie auf Flieſspapier. — Nach *Duflos* iſt es vortheilhafter, das ſchwefelſaure Natron erſt für ſich zu reduciren und das Re-

dukt durch Behandlung mit Schwefel und Schwefelantimon auf naſſem Wege in das Doppelſulphurid zu verwandeln. Derſelbe vermengte 8 Theile waſſerleeres Glauberſalz mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Kohlenpulver, ſetzte das Gemenge in einem bedeckten Schmelztiegel 2 Stunden lang einem ſtarken Glühfeuer aus, löſte das als eine zuſammengeſinterte Maſſe erhaltene Schwefelnatrium in Waſſer auf, kochte die Auflöſung erſt mit 1 Theil Schwefel, fügte dann derſelben 6 Theile feingepulvertes Schwefelantimon zu und ſetzte das Kochen mit dieſem $\frac{1}{2}$ Stunde lang fort. Die nachher filtrirte Flüſſigkeit lieferte durch Abdampfen über 12 Theile des antimonſchwefeligen Schwefelnatriums in ſchönen Kryſtallen; die Mutterlauge enthielt unterſchwefeligſaures Natron. — Nach der n. preuſs. Pharmac. ſoll man ein Gemenge von 12 Theilen waſſerleerem kohlenſäuerlichen Natron, 7 Theilen Schwefel, 12 Th. fein gepulvertem Schwefelantimon und $1\frac{1}{2}$ Theilen Kohlenpulver bei mäſsiger Glühhitze zum Fluſs bringen, die wohlgefloſſene Maſſe in einer hinreichenden Menge kochenden Waſſers auflöſen, die Auflöſung filtriren und zur Kryſtalliſation befördern. *Duflos* hat gezeigt, daſs bei dieſem Verfahren eine nur ſehr geringe Menge des Doppelſulphurids gewonnen werde, weil ſchon vor Eintritt der hohen Temperatur, bei welcher das Gemenge in Fluſs kommt, der gröſste Theil des Schwefels ſich verflüchtigt und das Schwefelantimon durch die nachherige Reaction des Natrons und der Kohle groſsentheils zu Antimon reducirt wird.

Das auf die eine oder andere Art gewonnene Antimonſchwefelſalz iſt frei von Arſenik, weil dieſer, wenn er im Schwefelantimon vorhanden war, als Schwefelarſenik in der Mutterlauge aufgelöſt zurückbleibt: es beſteht aus 1 Doppelatom des dritten Schwefelantimons, 2 Atomen Einfach-Schwefelnatrium und 8 Atomen Kryſtallwaſſer. Um erſteres abzuſcheiden und iſolirt darzuſtellen, wird das Salz in der 10- bis 20fachen Gewichtsmenge deſtillirten Waſſers aufgelöſt, die Auflöſung filtrirt und in einem geräumigen Gefäſse von Glas, Porzellan, Steinzeug oder Holz nach und nach und unter beſtändigem Umrühren mit ſehr verdünnter gereinigter Schwefelſäure verſetzt, ſo lange als noch ein pomeranzenfarbener Niederſchlag gebildet wird: 100 Theile jenes Salzes fordern zur vollſtändigen Zerſetzung eine Menge von verdünnter Schwefelſäure,

die 27 bis 28 Theile concentrirter Säure von 1,85 ſpec. Gew. enthält. Es entwickelt ſich dabei eine groſse Menge Hydrothionſäure in Gasform und man muſs daher die Präcipitation im Freien vornehmen. Man läſst den Niederſchlag ſich abſetzen, gieſst die überſtehende Flüſſigkeit ab, und wäſcht ihn zu wiederholten Malen mit groſsen Maſſen gemeinen Waſſers aus. Der ſo von allen ſalzigen Theilen befreite Niederſchlag wird auf einem Filter geſammelt, zwiſchen Löſchpapier ausgedrückt, an einem mäſsig warmen ſchattigen Orte getrocknet und in verſchloſſenen Gläſern aufbewahrt.

Es giebt noch verſchiedene andere Methoden, das dritte Schwefelantimon zu pharmaceutiſchem Behuf darzuſtellen, aber keine derſelben iſt vortheilhafter oder empfehlenswerther, als die hier beſchriebene, zuerſt von *Schlippe* in Vorſchlag gebrachte. *Berzelius* ſchreibt vor, 4 Theile kohlenſäuerliches Kali, 5 Theile gepulvertes Schwefelantimon und 1 Theil Schwefel zuſammenzuſchmelzen, die geſchmolzene Maſſe in Waſſer aufzulöſen und die filtrirte Auflöſung mit verdünnter Schwefelſäure zu fällen. Dieſe Vorſchrift empfiehlt ſich durch die Einfachheit des Verfahrens, aber das nach derſelben bereitete Präparat kann Kermes und wenn das Schwefelantimon arſenikhaltig war, auch Schwefelarſenik enthalten. Auch das von *Trommsdorff* und *Bucholz* empfohlene Verfahren, welches darin beſteht, daſs man ein Gemeng von 8 Theilen gepulvertem ſchwefelſauren Kali, 3 Theilen Schwefelantimon und 1½ Theilen Kohlenpulver im Glühfeuer zu Schwefelantimonkalium reducirt, dieſes in der 6fachen Gewichtsmenge kochenden Waſſers auflöſt, die Auflöſung noch mit 1 Theil Schwefel kocht, dann filtrirt, verdünnt und hierauf mit verdünnter Schwefelſäure fällt, liefert kein reines Präparat, ſondern ein Produkt, welches immer mehr oder weniger freien Schwefel enthält. *Geiger* (ſ. deſſen Magazin f. Pharm. Bd. 29. S. 229 ff.) hat verſucht, das antimonſchwefelige Schwefelkalium, welches durch Schmelzen des Schwefelantimons mit kohlenſäuerlichem Kali oder mit ſchwefelſaurem Kali und Kohle gebildet wird, in kryſtalliſcher Form darzuſtellen und dadurch daſſelbe vom aufgelöſten Schwefelarſenik und überſchüſſigen Schwefel oder von einem Kermesgehalte zu befreien; aber die Kryſtalliſation erfolgte nur ſchwierig und die erhaltenen Kryſtalle

zeigten ſich ſo leichtzerflieſslich, daſs ſie nicht ohne groſsen Verluſt mit Waſſer abgeſpült werden konnten. Dieſs iſt ein Umſtand, welcher es faſt unmöglich macht, das von *Berzelius*, *Trommsdorff* und *Bucholz* angegebene Verfahren der Goldſchwefelbereitung zu verbeſſern. Man könnte aber die Auflöſung des unreinen antimonſchwefeligen Schwefelkaliums mit Glauberſalz vermiſchen uud erſteres dadurch in das leicht kryſtalliſirbare *Schlippe'ſche* Schwefelſalz verwandeln, welches dann von der nicht kryſtalliſirbaren Mutterlauge getrennt, in Waſſer gelöſt und mit verdünnter Schwefelſäure zerſetzt, das reinſte Präparat liefern würde.

Erklärung. Wird 1 Atom des erſten Schwefelkaliums mit 2 Atomen Schwefel verbunden, ſo entſteht das dritte Schwefelkalium. Wird dieſes auf naſſem Wege mit 1 Atom Antimon behandelt, ſo entſteht wieder erſtes Schwefelkalium und gleichzeitig zweites Schwefelantimon. Beide Schwefelmetalle verbinden ſich mit einander zu einer in Waſſer auflöslichen ſalzartigen Zuſammenſetzung, welche *antimonigſchwefeliges Schwefelkalium* genannt wird. Kommt dieſe Verbindung mit einer Säure in Berührung, ſo wird das Schwefelkalium durch dieſe und die Elemente des vorhandenen Waſſers in Kaliſalz und Hydrothionſäure verwandelt, und das zweite Schwefelantimon ſcheidet ſich als eine in Waſſer unauflösliche Subſtanz von feuerrother Farbe aus. — Beim Schmelzen des Schwefelantimons mit ſchwefelſaurem Natron und Kohle wird das ſchwefelſaure Salz desoxydirt und Kohlenſäure gebildet, welche, indem ſie entweicht, die ſchmelzende Maſſe in ſchäumende Bewegung ſetzt. Die Schwefelſäure wird dabei ganz zu Schwefel, das Natron aber nur halb zu Natrium reducirt, und es entſteht daher Natron und zweites Schwefelnatrium. 1 Atom des letztern verbindet ſich im Fluſſe mit 1 Atom des (erſten) Schwefelantimons und bildet damit antimonſchwefeliges Schwefelnatrium, welches in Waſſer auflöslich und kryſtalliſirbar iſt; beim Kryſtalliſiren bleibt das freie Natron in der Mutterlauge zurück. Das kryſtalliſirte antimonſchwefelige Schwefelnatrium hat eine conſtante Zuſammenſetzung, iſt frei von fremdartiger Materie, und liefert daher bei Behandlung mit (verdünnten) Säuren, das dritte Schwefelantimon rein und von ſtets gleicher Beſchaffenheit.

Eigenſchaften. Das zweite Schwefelantimon iſt im zerriebenen Zuſtande ein leichtes, lockeres, bräunlichfeuerrothes Pulver, welches beim Erhitzen Schwefel ausgiebt, ſich dabei in das erſte (ſchwarze) Schwefelantimon verwandelnd, und von kochender Salzſäure mit Entwicklung von Hydrothionſäuregas und Hinterlaſſung von Schwefel aufgelöſt wird. Es beſteht aus 66,72 Th. Antimon und 33,28 Th. Schwefel, welche

Zuſammenſetzung durch die chemiſche Formel SbS^2 ausgedrückt wird.

Das dritte Schwefelantimon iſt ein blaſsfeuerrothes oder vielmehr lebhaft pomeranzenfarbenes Pulver, welches ſich in der Hitze und gegen Salzſäure wie das zweite Schwefelantimon verhält, dabei aber eine gröſsere Menge Schwefel ausgiebt, als dieſes. Es beſteht aus 61,59 Procent Antimon und 38,41 Procent Schwefel und wird durch die chemiſche Formel $SbS^{2\frac{1}{2}}$ oder $\overline{Sb}S^5$ vorgeſtellt.

Dieſe 2 Antimonſulphuride ſind, wie der Kermes, geruch- und geſchmacklos und unauflöslich in Waſſer; ſie unterſcheiden ſich von dieſem bloſs durch ihren gröſsern Schwefelgehalt, welcher ihnen die Eigenſchaft giebt, auf glühender Kohle oder beim Erhitzen an der Luft mit blaſſer Flamme zu verbrennen. Sie werden endlich von den einfachen Schwefelalkalimetallen auf naſſem Wege vollſtändig aufgelöſt und bilden damit blaſsgelbe Flüſſigkeiten, welche beim Erkalten keine Veränderung erleiden (keinen Kermes fallen laſſen).

Antimonſchwefeliges Schwefelnatrium.

Die Auflöſung des dritten Schwefelantimons in dem erſten Schwefelnatrium, welche am leichteſten auf die oben S. 410 angegebene Art erhalten wird, iſt, wie *Schlippe* gezeigt hat, leicht kryſtalliſirbar: die Kryſtalle ſtellen farbloſe 3ſeitige Pyramiden dar, welche, nach *Duflos*, 20,03 Procent Kryſtallwaſſer enthalten und in ihrem gleichen Gewicht Waſſers auflöslich ſind. Die Auflöſung nimmt in der Siedhitze Schwefel, Antimon, Schwefelantimon und Antimonoxyd auf und läſst beim Erkalten den Schwefel ganz und unverändert, das Antimon und Schwefelantimon aber als Kermes und das Antimonoxyd als *Crocus*, d. h. als eine Verbindung von 1 Atom Antimonoxyd mit 2 Atomen des erſten Schwefelantimons wieder fallen. Die Zuſammenſetzung dieſes Schwefelſalzes wird durch die Formel $2NaS + \overline{Sb}S^5 + 8Aq.$ ausgedrückt. Es wird bis jetzt bloſs zur Bereitung des dritten Schwefelantimons angewendet, verdient aber gewiſs recht ſehr, daſs es als Arzneimittel und zwar in Fällen, wo letzteres ſich nicht wirkſam genug äuſsert, benutzt werde.

Antimonſchwefeliges Schwefelcalcium.

Auch mit dem Einfach-Schwefelcalcium bildet das dritte Schwefelantimon eine in Waſſer auflösliche Verbindung — *antimonſchwefeliges Schwefelcalcium* = $2CaS + SbS^5$. — Dieſelbe iſt der wirkſame Beſtandtheil eines officinellen Präparats, welches unter dem Namen *Schwefelſpieſsglanzkalk* (*Calcaria ſulphurato-ſtibiata*) bekannt iſt und auf die Art bereitet wird, daſs man (ein in einem Schmelztiegel möglichſt feſt eingeſtampftes und mit einer Lage von gepulverter Kreide bedecktes) inniges Gemenge von 4 Theilen ſchwarzen Schwefelantimon, 3, 4 oder 5 Theilen Schwefel und 10 Theilen Kalk (gebrannten Auſterſchalen) in dem Feuer eines Windofens ½ Stunde oder ſo lange glüht, bis eine herausgenommene Probe bräunlich, oder, wie Andere wollen, gelblichgrau erſcheint. Die geglühte Maſſe wird nach dem Erkalten von der Kreidedecke befreit, zerrieben und in wohl verſchloſſenen kleinen Gläſern zum Gebrauche aufbewahrt. Dieſes pulverige Präparat iſt ein Gemeng von antimonigſchwefeligem Schwefelcalcium, Crocus, Kalk und Gyps; es löſt ſich ſchwer und nur partiell in Waſſer auf und wird von Salzſäure mit Entwicklung von Hydrothionſäuregas und Ausſcheidung von Goldſchwefel zerſetzt. Das reine antimonſchwefelige Schwefelcalcium, welches erhalten wird, wenn man 1 Th. Schwefelcalcium mit 2 Th. pomeranzenfarbenem (drittem) Schwefelantimon und 6 bis 8 Th. Waſſer einige Minuten lang kocht, dann die Flüſſigkeit filtrirt und bis zur Trockne abdampft, iſt eine rothbraune, in Waſſer und Weingeiſt leicht lösliche Maſſe. Das antimonſchwefelige Schwefelnatrium macht dieſes Schwefelſalz entbehrlich.

Prüfung des dritten Schwefelantimons. Dieſes Präparat muſs lebhaft pomeranzenfarbig, locker und ganz geruch- und geſchmacklos ſeyn. Es darf dem deſtillirten Waſſer beim Digeriren keine ſalzigen Stoffe, wie z. B. ſchwefelſaures Kali oder Natron mittheilen und ſoll ſich, nach *Geiger*, in 50 Theilen Aetzammoniakflüſſigkeit bei gelinder Wärme *vollſtändig* auflöſen; bleibt ein braunrothes Pulver, welches ſich wie Kermes verhält (ſich in concentrirter Salzſäure mit Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoffgas auflöſt), ſo enthält es zu wenig Schwefel, oder bleibt als Rückſtand ein gelblichweiſses Pulver, welches ſich nur in Aetzkalilauge zu einer von Salmiakauflöſung nicht gefällt werdenden gelben Flüſſigkeit auflöſt, ſo enthält es freien Schwefel.

d) Antimoncrocus. *Oxysulphuretum Stibii.*

Synonyme. Braunrothes Spiefsglanzoxydul (*Stibium oxydulatum fuscum*), Metallsafran (*Crocus metallorum*), Spiefsglanzsafran (*Crocus Antimonii*).

Geschichte. Das erste Schwefelantimon kann sich mit dem Antimonoxyd in einem bestimmten Verhältnisse zu einer kermesartigen Materie verbinden, welche ebenfalls officinell ist. Diese Verbindung findet sich natürlich als Rothspiefsglanzerz in Form nadelförmiger Krystalle und wurde zuerst, jedoch auf eine sehr weitschweifige Art, künstlich von *Bas. Valentinus*, oder, wie Viele glauben, von *Ruland* aus Freysingen dargestellt. *Lemery* gab zuerst (in seinem *Cours de Chimie. Paris* 1726) die bessere Methode ihrer Bereitung an, und *Proust* (s. *Gehlen's* n. allg. Journ. d. Chemie Bd. 5. S. 546 ff.) erforschte ihre chemische Zusammensetzung.

Darstellung. Der *Crocus* wird zwar bei der Bereitung des Kermes nach *Geoffroy's* und *Dossie's* Methode als ein Nebenprodukt gewonnen, zum pharmaceutischen Gebrauche aber besonders durch Verpuffen des Schwefelantimons mit Salpeter dargestellt. Man vermengt zu dem Ende gleiche Theile feingepulvertes natürliches Schwefelantimon und trockenen Salpeter möglichst genau mit einander, legt das Gemeng in einen reinen eisernen Topf oder Mörser und zündet es mit Hülfe einer brennenden Kohle an. Es findet sogleich ein mit Geräusch und glänzendem Lichte verbundenes Verbrennen Statt, wobei die verbrennende Masse, wenn sie einige Pfunde beträgt, in feurigen Flufs kommt und sich dann beim Erkalten in 2 Lagen theilt, wovon die obere *Hepar antimonii*, d. h. ein Gemeng von schwefelantimonhaltigem Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali, die untere aber eine schwarzbraune glasartige Masse, nämlich eine Verbindung von *Crocus* mit einem Theile der Substanz der oberen Lage ist. Beide Massen können, wenn man die obere als *Hepar* benutzen will, durch Hammerschläge von einander getrennt werden. Die untere oder auch die gesammte Masse wird fein gepulvert und in einem eisernen Gefäfse so oft und so lange mit Wasser ausgekocht und ausgewaschen, bis dieses geschmacklos abläuft. Man erhält als unauflöslichen Rückstand ein safranbraunes oder grünlichgelbes Pulver, welches, getrocknet, das verlangte Präparat d. h. *Crocus Antimonii* ist.

Es besteht, nach *Proust*, aus ungefähr 1 Th. Antimonoxyd und 2 Th. Schwefelantimon, nach *Geiger* aus 3 bis 4 Th. Oxyd und 1 Th. Schwefelmetall, enthält aber auch Antimonoxydkali und giebt aus diesem Grunde leichter, als das *Vitrum Antimonii*, an Säuren, z. B. an Weinstein, Antimonoxyd ab. Doch löst sich in demselben auch das mit Schwefelantimon verbundene Oxyd auf, so daſs ersteres zuletzt fast rein als Kermes zurückbleibt. — Aus dem Wasser, womit die verpuffte Masse ausgelaugt worden, scheidet sich beim Erkalten eine geringe Menge *Crocus* ab, welcher jedoch nicht besonders aufgesammelt wird.

Erklärung. Die Bestandtheile des Schwefelantimons werden beim Verpuffen mit Salpeter durch den Sauerstoff der Säure des letzteren oxydirt; es entsteht Schwefelsäure, welche mit dem Kali des zersetzten Salpeters in Verbindung tritt, und Antimonoxyd, welches sich mit dem nicht oxydirten Schwefelantimon zu *Crocus* vereinigt. Gleichzeitig bildet sich etwas antimonigsaures Kali, welches durch die Reaction des Schwefelantimons in Schwefelkalium und Antimonoxydkali verwandelt wird. — Wenn man das officinelle *Stibium oxydatum album* mit der Hälfte seines Gewichtes Schwefelantimon schmilzt, so erhält man ebenfalls *Crocus*, vermischt mit Schwefelkalium und Antimonoxydkali.

Spieſsglanzleber oder *Hepar Antimonii* nennt man jede Verbindung von einem Schwefelalkalimetall mit Schwefelantimon. Man bereitete sie sonst durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Schwefelantimon und kohlensäuerlichem Kali.

VIII. Schwefel und Wismuth.

Schwefelwismuth. *Sulphuretum Bismuthi.*

Schwefel und Wismuth verbinden sich leicht mit einander zu einer metallisch glänzenden bleigrauen Masse von strahligem Gefüge (BiS). Auch auf nassem Wege entsteht diese Verbindung, wenn reines oder mit Säuren verbundenes Wismuthoxyd und Hydrothionsäure auf einander wirken. Die Haut der mit Wismuthweiſs geschminkten Damen wird aus diesem Grunde in Schwefelbädern schwarzbraun gefärbt und die Damen selbst werden den Mulattinnen ähnlich.

IX. Schwefel und Arsenik.

Schwefelarsenik. *Sulphuretum Arsenici.*

Das Arsenik kann mit Schwefel in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden, weil die bestimmten Verbin-

dungen, welche beide Substanzen mit einander bilden, im geschmolzenen Schwefel auflöslich sind. Diese bestimmten Verbindungen des Arseniks mit Schwefel sind 1) das *schwarze Schwefelarsenik*, welches beim Digeriren des Realgars mit Aetzkalilauge als ein schwarzbräunliches Pulver zurückbleibt, 2) das *rothe Schwefelarsenik*, *Realgar* genannt, welches beim Zusammenschmelzen des Schwefels mit einem Ueberschusse von Arsenik oder arseniger Saure gebildet wird, und AsS ist; 3) das *gelbe Schwefelarsenik*, *Rauschgelb* und *Operment* (*Auripigmentum*), auch *Königsgelb* genannt, welches beim Vermischen einer Auflösung der arsenigen Säure in Wasser oder Salzsäure mit Hydrothionwasser erhalten wird und AsS^3, also in seiner Zusammensetzung der arsenigen Säure proportional ist, und 4) das *hellgelbe Schwefelarsenik*, welches durch Fällung einer concentrirten Auflösung von Arseniksäure mit Hydrothionsäuregas erhalten wird und der Arseniksäure entspricht, also AsS^5 ist. Von diesen 4 Sulphuriden wurden früher das rothe und gelbe als Arzneimittel angewendet: jetzt bedient man sich des ersteren nur noch zur Darstellung des *indianischen Weissfeuer-Pulvers*, welches ein inniges pulveriges Gemeng von 24 Th. Salpeter, 7 Th. Schwefelblumen und 2 Th. rothem Arsenik ist, und des letztern zur Bereitung der Indigküpe Behufs der Seidenfärberei. Beide Arten des Schwefelarseniks kommen natürlich vor. Die unter 2, 3 und 4 genannten Schwefelungsstufen des Arseniks gehören zu den elektronegativen Sulphuriden; denn sie verbinden sich mit den elektropositiven Schwefelmetallen zu Salzen. Sie sind schmelzbar und flüchtig und lassen sich leicht sublimiren. Werden sie an der Luft erhitzt, so entzünden sie sich, und verbrennen zu schwefeliger und arseniger Säure. Kommen sie im gas- oder dampfförmigen Zustande mit glühendem, scharf verkohlten weinsauren Kalk in Berührung, so werden sie zersetzt; der Schwefel verbindet sich mit dem Calcium des Kalks zu Schwefelcalcium, und das Arsenik, welches frei wird, tritt in metallischer Gestalt auf; der Sauerstoff des Kalks tritt an die Kohle, damit Kohlenoxydgas bildend (ein Theil Schwefelarsenik bleibt mit dem Schwefelcalcium verbunden).

X. Schwefel und Blei.

Schwefelblei. *Sulphuretum Plumbi.*

Eine Verbindung von gleichen Atomen Schwefel und Blei (PbS) findet sich natürlich als Bleiglanz und kann künstlich 1) durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Blei und 2) durch Behandlung der Bleioxydsalze mit Hydrothionsäure erhalten werden. Das auf letzterem Wege gebildete Schwefelblei erscheint schwarz: 1 Th. Hydrothionsäure bildet 7 Th. Schwefelblei. Die kleinste Menge von Bleioxyd, welche in irgend einer Flüssigkeit aufgelöst enthalten ist, wird von Hydrothionsäure angezeigt und ausgefällt.

XI. Schwefel und Queckſilber.

Schwefelqueckſilber. *Sulphuretum Hydrargyri.*

Queckſilbermohr. Der Schwefel läſst ſich mit dem Queckſilber mechaniſch und chemiſch verbinden. Die mechaniſche Verbindung, welche ſonſt *Queckſilbermohr* und *mineraliſcher Mohr* (*Aethiops mercurialis*, *Aethiops mineralis*) genannt wurde, in neuerer Zeit aber den Namen *Hydrargyrum ſulphuratum nigrum* erhalten hat, iſt officinell und wird auf die Art bereitet, daſs man gleiche Theile gewaſchene Schwefelblumen und gereinigtes metalliſches Queckſilber in einer porzellanen oder ſteinernen Reibſchale ſo lange zuſammenreibt, bis alle Queckſilberkügelchen verſchwunden ſind. Man befördert die Vereinigung beider Stoffe durch ſchwaches Befeuchten des Gemenges mit etwas Waſſer (oder, nach *Geiger*, mit Schwefelammoniumflüſſigkeit) und durch maſsiges Erwärmen der Reibſchale im Sandbade. Man erhält ein ſchwarzes Pulver, welches geſchmacklos und unauflöslich in Waſſer, auflöslich aber in kochender Aetzkalilauge iſt, damit eine Flüſſigkeit bildend, die beim Vermiſchen mit Salmiakwaſſer ſchwarzes Schwefelqueckſilber fallen läſst und beim Abdampfen ein Schwefelſalz in weiſsen, ſeidenartig glänzenden Nadeln liefert, welches nach *Brunner* (ſ. *Poggendorf's* Annal. d. Chem. u. Phyſ. Bd. 15. S. 598 ff.) aus 1 Atom des erſten Schwefelkaliums, 1 Atom Schwefelqueckſilber und 5 Atomen Waſſer zuſammengeſetzt, folglich $KS + HyS + 5\,Aq.$, oder vielmehr $2\,KS + HyS^2 + 10\,Aq$ iſt. Das Schwefelqueckſilber (HyS^2) iſt eine Schwefelbaſe und dieſes Salz muſs daher als das Hydrat einer Doppelſchwefelbaſe betrachtet werden. Wird der Queckſilbermohr in einer kleinen Glaskugel erhitzt, ſo ſchmilzt der Schwefel, und es ſcheidet ſich dabei ſchwarzes Schwefelqueckſilber ab; bei fortgeſetzter ſtärkerer Erhitzung verdampft der Schwefel und zuletzt ſublimirt rothes Schwefelqueckſilber (Zinnober), ohne daſs ein Rückſtand bleibt. Ein mediciniſch wirkſamerer Queckſilbermohr iſt *Kriel's narcotiſches Pulver* (*Pulv. narcoticus ſ. hypnoticus Krieli*), welches entſteht, wenn zu einer verdünnten Auflöſung des dritten Schwefelkaliums eine Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul getröpfelt und der dadurch gebildete ſchwarze Niederſchlag wohl ausgewaſchen und getrocknet wird.

Schwarzes und *rothes Schwefelqueckſilber.* Das Queckſilber hat 2 Schwefelungsſtufen, die in ihrer Zuſammenſetzung den beiden Oxyden proportional ſind und Schwefelbaſen bilden. Die eine derſelben, welche dem rothen Queckſilberoxyd entſpricht, iſt bekannt unter dem Namen *Zinnober* (*Cinnabaris*). Sie findet ſich natürlich und kann künſtlich ſowohl auf trocknem, als auch auf naſſem Wege gebildet werden. Die Darſtellung des Zinnobers auf trocknem Wege kannten ſchon die Araber vor dem 8ten Jahrhundert. Die Erzeugung deſſelben auf naſſem Wege (durch Schütteln des metalliſchen Queckſilbers mit einer Auflöſung von Hydrothion-Schwefelammonium oder Schwefelleber) wurde zuerſt im J. 1687 von *Schulze* (ſ. *Ephemerid. med. phyſ. natur.*

curiof. Decur. II) befchrieben, dann 1722 von *Friedr. Hoffmann* (f. deffen *Obfervat. phyfico-chemic.*) beftätigt und hierauf von *Kirchhoff* (f. *Scherer's* allgem. Journ. d. Chem. Bd. 2., S. 290), noch mehr aber von *Brunner* (f. *Poggendorf's* Annal. Bd. 15. S. 593 ff.) verbeffert. Die andere Schwefelungsftufe, welche dem Oxydul entfpricht, wird erhalten, wenn man durch die Auflöfung eines Queckfilberoxydulfalzes einen Strom von Schwefelwafferftoffgas leitet. Sie ift nicht officinell, verdient aber, ftatt des Queckfilbermohrs, als Arzneimittel angewendet zu werden.

Darftellung. Die Bereitung des Zinnobers wird im Grofsen in eigenen Fabriken vorgenommen und ift kein Gegenftand der pharmaceutifch-chemifchen Praxis. Will man diefelbe im Kleinen ausführen, fo fchmelze man in einem mehr weiten, als tiefen glafurten irdenen Gefäfse mit flachem Boden 1 Theil Schwefel über gelindem Kohlenfeuer, rühre in kleinen Portionen $6\frac{1}{3}$ Theile erwärmtes Queckfilber darunter und erhitze das Gemifch, unter ftetem Umrühren, noch fo lange, bis es fich mit Gepraffel entzündet. Jetzt entferne man das Gefäfs vom Feuer und bedecke es mit einem Deckel, damit die Flamme erfticke. Das Refultat diefer Operation ift Schwefelqueckfilber von fchwarzer Farbe, bekommt unter dem Namen *Queckfilbermohr durch Schmelzen bereitet*, (*Aethiops mineralis per fufionem*). Man zerreibe denfelben nach dem Erkalten, lege ihn in einen Kolben, der davon nur halb erfüllt werden darf und deffen Hals mit einem Thon- oder Kreideftöpfel lofe verfchloffen ift, und fublimire ihn bei Glühfeuer in der Sandkapelle oder in einem Tiegelbade. Den Prozefs der Sublimation beginne und leite man auf die bei der Darftellung des Queckfilberchlorürs S. 343 angezeigte Art und fetze denfelben fo lange fort, bis der glühende Boden des Sublimirkolbens leer erfcheint. Nach beendigter Operation findet man im Kolben eine dunkelrothe, glänzende, im Bruch ftrahligkryftallinifche Maffe, welche auf einem Reibftein von Porphyr mit Waffer zum feinften Pulver zerrieben und nach dem Trocknen unter dem Namen *präparirter künftlicher Zinnober* (*Cinnabaris factitia praeparata*) aufbewahrt wird. Die brennendrothe Farbe, welche der in China und Holland fabricirte Zinnober befitzt, foll nach *Paiffé* durch Schlämmen und langes Aufbewahren deffelben unter Waffer an einem dunkeln Orte hervorgebracht werden können. Auch unter Alkohol und einer Auflöfung von kohlenfäuerlichem Na-

tron verbeſſert ſich die Farbe des Zinnobers und es ſcheint, daſs dieſe Verbeſſerung theils durch den Sauerſtoff der Luft, theils durch höchſt feine Zertheilung des Sublimats bedingt ſey.

Die Bereitung des Zinnobers auf naſſem Wege gelingt nach *Brunner* am beſten, wenn man 300 Th. Queckſilber, 114 Th. Schwefel, 75 Aetzkali (Kalihydrat) und 400 bis 450 Th. Waſſer auf einander wirken läſst. Man reibt zuerſt das Queckſilber mit dem Schwefel auf gewöhnliche Art und ohne Anwendung von Wärme zu Mohr, wobei man weder Zeit, noch Mühe ſparen darf. Den erhaltenen Mohr übergieſst man, unter fortgeſetztem Reiben, nach und nach mit der vorgeſchriebenen Menge Aetzlauge (Auflöſung von 75 Kalihydrat in 400 — 450 Waſſer) und erwärmt dieſes Gemeng in einer irdenen oder porzellanenen Schale unter anfangs beſtändig fortgeſetztem, ſpäterhin nur von Zeit zu Zeit vorgenommenem Umrühren, mit einem etwas breiten Piſtille auf + 45° Celſ. Dieſe Temperatur ſucht man ſo gleichförmig als möglich beizubehalten; 50° darf nie überſtiegen werden. Man ſorge dafür, daſs die Flüſſigkeit während der Operation durch Verdunſten nicht merklich vermindert werde. Nimmt man die oben angeführten Verhältniſszahlen in Grammen (1 Gramm iſt = 16 Gran Baier. M. G.), ſo iſt die Verdunſtung unbedeutend und es iſt kaum nöthig, das verdunſtende Waſſer zu erſetzen, welches jedoch bei Anwendung geringerer Mengen nothwendig iſt. Nach mehrere Stunden lang fortgeſetzter Digeſtion fängt der bisher graulichſchwarz gefärbte Mohr an, ſeine Farbe zu verändern, welche nun in ein ſchmutziges Braunroth übergeht. In dieſem Zeitpunct iſt die gröſste Vorſicht erforderlich, und die Temperatur darf + 45° Celſ. nicht überſteigen. Es geſchieht nun zuweilen, daſs die Flüſſigkeit eine gallertartige Beſchaffenheit annimmt; dieſes muſs durch Zuſatz von Waſſer aufs Sorgfältigſte vermieden werden, ſo daſs der Mohr immer pulverförmig bleibt. Die Farbe deſſelben wird dann immer lebhafter roth, oft mit überraſchender Schnelligkeit. Hat ſie den höchſten Grad des Glanzes erreicht, ſo kann die Schale vom Feuer genommen werden; doch iſt es gut, ſie noch einige Stunden lang einer gelinden Digeſtionswärme auszuſetzen. Die Zeit, welche zur Bildung des Zinnobers erforderlich iſt, richtet ſich zum Theil nach der angewandten Menge der Materialen. Nimmt

man jenes Verhältniſs der letztern in Grammen, ſo fängt die Röthung nach ungefähr 8 Stunden an, und nach 10 bis 12 Stunden iſt der Zinnober fertig. Dieſer wird nun mit Waſſer ausgewaſchen und von dem ihm noch beigemengten Queckſilber durch Schlämmen befreit. — Nach dieſem Verfahren erhält man aus den oben angegebenen Quantitäten ungefähr 328 bis 330 Zinnober von lebhaft rother Farbe.

Ein einfacheres und vortheilhafteres Verfahren, den Zinnober auf naſſem Wege zu bereiten, beſteht nach *Döbereiner* darin, daſs man metalliſches Queckſilber mit einer concentrirten Auflöſung des auf die wohlfeilſte Art dargeſtellten ſiebenten Schwefelkaliums (KS^5) in Berührung ſetzt und damit unter beſtändigem Reiben (mit einem flachen Piſtille) ſo lange gelinde erhitzt, bis das Queckſilber in eine dunkelrothe pulverige Maſſe verwandelt iſt, wozu ein Zeitraum von 1 oder 2 Stunden erforderlich. Der gebildete Zinnober wird dann von der überſtehenden Flüſſigkeit getrennt, mit einer kleinen Menge verdünnter Aetzkalilauge übergoſſen und damit bei einer Temperatur von + 40 bis 50° Celſ. ſo lange gerieben, bis er brennendroth erſcheint. 1 Atom des ſiebenten Schwefelkaliums verwandelt etwas weniger als 2 Atome Queckſilber in Zinnober. Die abgegoſſene Flüſſigkeit, welche erſtes Schwefelkalium und etwas Schwefelqueckſilber aufgelöſt enthält, kann nach vorhergegangener Sättigung mit Schwefel aufs Neue zur Zinnoberbildung verwendet werden.

Erklärung. Die Verbindung des Schwefels mit Queckſilber auf trocknem Wege iſt, wie jeder chemiſche Proceſs, bedingt durch die Affinität oder chemiſche Differenz der Stoffe ſelbſt. Die Bildung des Zinnobers auf naſſem Wege iſt ebenfalls das Reſultat der Affinität zwiſchen Schwefel und Queckſilber und beruht auf der oben S. 377 angezeigten Geneigtheit der höheren Schwefelungsſtufen der elektropoſitiven Metalle, ihren Schwefelüberſchuſs an andere Metalle abzutreten. Das dritte Schwefelkalium z. B. kann 2 Atome ſeines Schwefels an Queckſilber abtreten und 1 Atom des letztern in Zinnober verwandeln; denn $KS^3 + Hy = KS + HyS^2$. Man weiſs zwar noch nicht, wie ſich die verſchiedenen höhern Schwefelungsſtufen der Alkalimetalle gegen das Queckſilber verhalten, aber es läſst ſich aus theoretiſchen Gründen erwarten, daſs ſie hierin keine Verſchiedenheit zeigen werden. Daſs man zur Bereitung des Zinnobers, ſtatt des Aetzkalis und Schwefels, das nach *Schwickert's* Methode durch Schmelzen dargeſtellte ſiebente Schwefelkalium anwenden kann, hat ſo eben *Döbereiner* bewieſen.

Eigenſchaften. Das erſte Schwefelqueckſilber, welches dem Oxydul proportional iſt und daher die chemiſche Formel HyS hat, erſcheint als ein ſchwarzes Pulver, welches beim Erhitzen in metalliſches Queckſilber und Zinnober zerfällt.

Das zweite Schwefelqueckſilber, der Zinnober, kommt in der Natur zuweilen in cochenillrothen Rhomboiden kryſtalliſirt vor. Der ſublimirte Zinnober erſcheint als eine dunkle oder braunrothe ſtrahligkryſtalliniſche Maſſe von 8,1 ſpec. Gewichte, die beim Zerreiben eine lebhaft ſcharlachrothe Farbe annimmt. Aller Zinnober, der natürliche, wie der künſtliche, iſt geruch- und geſchmacklos und weder im Waſſer oder Alkohol, noch in Säuren oder alkaliſchen Flüſſigkeiten auflöslich. Er läſst ſich in leicht verſchloſſenen Gefäſsen ſublimiren, ohne eine Veränderung zu erleiden, wird er aber an der Luft erhitzt, ſo entzündet er ſich und verbrennt mit blauer Farbe, wobei der Schwefel in ſchwefelige Säure und das Queckſilber in Dampf verwandelt wird. Chlorwaſſer entzieht ihm Queckſilber; Kalk und die meiſten unedlen Metalle entziehen ihm in hoher Temperatur allen Schwefel und ſetzen das Queckſilber in Freiheit. Er beſteht aus 1 Atom Queckſilber und 2 Atomen Schwefel und hat daher die chemiſche Formel HyS^2 und die Zahl 233.

Prüfung. Der im Handel vorkommende präparirte Zinnober kann mit Mennige, rothem Eiſenoxyd (?) und rothem Schwefelarſenik verfälſcht ſeyn. Der mit den 2 erſten Subſtanzen vermengte Zinnober wird beim Erhitzen (in einem glühenden Schmelztiegel) partiell zerſetzt und hinterläſst einen nicht ſublimirbaren Rückſtand, deſſen Natur durch Behandlung mit Salpeterſäure, oder, wenn er in dieſer unauflöslich iſt, mit concentrirter Salzſäure und Prüfung der Auflöſung mit Reagentien ausgemittelt werden kann. Enthält er Schwefelarſenik, ſo wird er beim Digeriren mit Aetzkalilauge dunkler und letztere giebt nachher auf Zuſatz einer Säure einen gelben Niederſchlag.

Mercurialiſcher Spieſsglanzmohr (*Aethiops antimonialis ſ. Hydrargyrum ſtibiato-ſulphuratum*) iſt ein Gemeng von gleichen Theilen Schwefelantimon und Queckſilbermohr, welches durch anhaltendes Zuſammenreiben ſeiner Beſtandtheile in einer erwärmten Reibſchale bereitet wird. — Eine ſalzartige Verbindung von erſtem oder zweitem Schwefelqueckſilber mit dem dritten Schwefelantimon, welche durch Vermiſchen einer Auflöſung von einem Queckſilberoxydul- oder Queckſilberoxydſalz mit der Auflöſung von antimonſchwefeligem Schwefelnatrium dargeſtellt werden könnte, iſt nicht officinell.

XII. Schwefel und Silber, Gold und Platin.

1) *Schwefelſilber (Sulphuretum Argenti).* Der Schwefel verbindet ſich mit dem Silber auf pyrochemiſchem Wege ſehr leicht zu einer bleigrauen metalliſchen Maſſe, die leichtflüſſiger, als das Silber, kryſtalliniſch und ſo weich iſt, daſs ſie geprägt und mit dem Meſſer geſchnitten werden kann. Man erhält auch Schwefelſilber als ein dunkelbraunes Pulver, wenn ein Silberoxydſalz durch Hydrothionſäure niedergeſchlagen wird. Das Schwefelſilber gehört zu den Schwefelbaſen, denn es verbindet ſich mit den elektronegativen Schwefelmetallen zu Schwefelſalzen, z. B. mit Schwefelantimon zu *Rothgültigerz.* Seine chemiſche Formel iſt AgS und ſeine Verbindungszahl 124.

2) *Schwefelgold (Sulphuretum Auri).* Der Schwefel kann mit Gold nicht unmittelbar verbunden werden. Behandelt man aber eine kalte Auflöſung des neutralen Goldchlorids mit Hydrothionſäure, ſo wird Schwefelgold = AuS^3 gebildet und als ein ſchwarzes Pulver niedergeſchlagen. Dieſe Verbindung iſt nicht feſt und zerfällt beim Erhitzen in ihre Beſtandtheile. Das Schwefelgold gehört zu den elektronegativen Schwefelmetallen und bildet mit den alkaliſchen Schwefelbaſen Schwefelſalze, welche in Waſſer leicht löslich ſind. Aus dieſem Grunde wird auch metalliſches Gold von den Schwefellebern aufgelöſt: die bräunlichgelbe Auflöſung wird nach ihrem Erfinder, *Stahl, Aurum potabile Stahlii* genannt.

3) *Schwefelplatin (Sulphuretum Platini).* Dieſe Verbindung wird erhalten, wenn man eine Auflöſung von Platinchlorid mit Schwefelammonium niederſchlägt, oder wenn man Platinſalmiak mit der Hälfte ſeines Gewichts Schwefel vermengt und das Gemeng in einer Retorte erhitzt. Das auf naſſem Wege dargeſtellte Schwefelplatin iſt ein ſchwarzes Pulver, welches ſich an der Luft oxydirt und ſauer wird. In dieſem Zuſtande hat es die merkwürdige Eigenſchaft, das Kohlenoxydgas zu decarboniſiren und in Kohlenſäure zu verwandeln (ſ. *Döbereiner*'s Beiträge zur phyſ. Chemie Hft. 1. u. 2). Das Schwefelplatin (PtS^2) gehört wahrſcheinlich zu den Schwefelſäuren; denn es löſt ſich in den alkaliſchen Schwefelbaſen auf.

XIII. Schwefel und Ammonium.

a) Erſtes Schwefelammonium. *Sulphuretum Ammonii.*

Erfahrung. Schwefel und Ammoniak verbinden ſich nicht mit einander; bringt man aber Ammoniakgas mit der Hälfte ſeines Volumens Schwefelwaſſerſtoffgas in Berührung, ſo entſteht Schwefelammonium (denn $H^3N + HS = H^4NS$), welches ſich verdichtet und kryſtalliſirt. Man erhält dieſe

Verbindung auch, wenn man 1 Atom des ersten Schwefelkaliums, Schwefelcalciums oder Schwefelbaryums mit 1 Atom Salmiak vermengt und das Gemeng in einer Retorte mit angelegter Vorlage erhitzt. In diesem Falle tritt das Chlor des Salmiaks an das Metall des Sulphurids, während das Ammonium des erstern sich mit dem Schwefel des letztern zu Schwefelammonium verbindet, welches dampfförmig auftritt und sich in der Vorlage, wenn diese stets kalt erhalten wird, zu einer weissen krystallischen Materie condensirt: das neugebildete Chlormetall bleibt als eine feuerbeständige Verbindung in der Retorte zurück ($KS + H^4NCl = KCl + H^4NS$). Schwefelammonium in flüssiger Form wird am einfachsten auf die Art bereitet, dass man von einer gegebenen Quantität Aetzammoniakflüssigkeit die Hälfte mit Hydrothionsäure sättigt (in welchem Falle gleiche Volumtheile Ammoniakgas und Hydrothionsäuregas zusammentreten) und das dadurch gebildete Hydrothionschwefelammonium mit der andern Hälfte der Ammoniakflüssigkeit vermischt: ersteres, welches $H^4NS + HS$ ist, gleicht sich dann mit dem Ammoniak der letztern zu Schwefelammonium aus, denn $H^4NS + HS + H^3N = 2\ H^4NS$. — Das trockne Schwefelammonium zieht aus der Luft schnell Sauerstoff an und zerfliesst dann zu einer rauchenden gelben Flüssigkeit, welche aus einer höheren Schwefelungsstufe des Ammoniums und aus Ammoniak besteht. Es löst sich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit auf und verbindet sich begierig mit den elektronegativen Schwefelmetallen zu Schwefelsalzen, gehört also zu den mächtigen Schwefelbasen. Ist nicht officinell.

b) Zweites Schwefelammonium. *Bisulphuretum Ammonii.*

Synonyme. Flüchtige Schwefelleber (*Hepar sulphuris volatile*). *Beguin's* rauchender oder flüchtiger Schwefelgeist (*Spiritus Sulphuris volatilis s. fumans Beguini*).

Geschichte. Das Ammonium kann sich, eben so wie die Alkalimetalle, mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen verbinden. Diese Verbindungen werden am leichtesten durch Behandlung (Destillation) der verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums mit Salmiak erhalten. *Beguin* (s. d. *Tirocinium chemicum. Paris* 1608) war der erste Chemiker, welcher auf diesem Wege eine höhere Schwefelungsstufe des Ammoniums darstellte. Derselbe unterwarf nämlich ein Gemeng von Kalk, Schwefel und Salmiak der Destillation und erhielt als Destillat eine gelbe rauchende Flüssigkeit, die er flüchtigen Schwefelgeist nannte. *Berthollet* (s. *Scherer's* allg. Journ. d. Chem. Bd. 1. S. 379) untersuchte dieses Präparat und erkannte es als eine Verbindung von Ammoniak mit Schwefel und Schwefelwasserstoff — was nach unsern jetzigen Ansichten nichts anders als eine höhere Schwefelungsstufe des Ammoniums, d. h. ein *Bi*- oder *Trisulphuretum* seyn kann.

Darstellung. Man vermenge 3 Theile fein gepulverten Aetzkalk innigst erst mit 1 Th. Schwefelblu-

men und dann noch mit 2 Th. Salmiak, schüttle das Gemeng so schnell wie möglich in eine trockne Glasretorte, senke den Hals derselben in eine geräumige Vorlage, die 3 Theile destillirtes Wasser enthält, so weit ein, dass seine Mündung von dem vorgeschlagenen Wasser gesperrt werde, und erhitze hierauf den Inhalt der Retorte, bei allmählig verstärktem Kohlenfeuer, so lange, bis nichts mehr übergeht, d. h. bis sich keine gelbe Flüssigkeit mehr in dem Retortenhalse sammelt. Man kühle dabei die Vorlage unausgesetzt mit kaltem Wasser ab, giesse nach beendigter Operation den Inhalt derselben, welcher in einer pomeranzengelben Flüssigkeit besteht und das verlangte Präparat darstellt, in mehrere kleine Gläser und verschliesse diese luftdicht. Schlägt man kein Wasser vor, so erhält man wasserleeres Schwefelammonium, welches ebenfalls flüssig, aber sehr flüchtig ist und nur durch starke Abkühlung der Vorlage verdichtet werden kann.

Trommsdorff (s. dessen Journ. d. Pharmac. Bd. 23. St. 2. S. 41) giebt zur Darstellung dieses Präparats folgende Vorschrift: man setze in einem hohen cylindrischen Glase 6 Theile Aetzammoniakflüssigkeit mit 1 Theil Schwefelblumen in Berührung und lasse in die Flüssigkeit durch eine 2schenkelige Gasleitungsröhre, deren äusserer Schenkel bis auf den Boden des Cylinderglases hinabgeht, so lange Hydrothionsäuregas strömen, bis aller Schwefel aufgelöst ist. Das Resultat ist eine gelbe Flüssigkeit, welche, wie das Beguin'sche Präparat zum Gebrauche aufbewahrt wird. Sie kann zweites und drittes Schwefelammonium enthalten, je nachdem die Ammoniakflüssigkeit mehr oder weniger concentrirt ist. Ein normaleres und stets gleiches Produkt würde man erhalten, wenn man 1 Atom (36 bis 37 Gewichtstheile) Schwefelcalcium, 1 oder 2 Atome (16 oder 32 Gew. Th.) Schwefel und 1 Atom (54 Gew. Th.) Salmiak in hoher Temperatur auf einander wirken und das Destillat (das Resultat der Reaction) in 6 Atome (54 Gew. Th.) Wasser strömen liesse.

Erklärung. Wenn erstes Schwefelcalcium (oder Schwefelkalium, Schwefelbaryum u. s. w.) und Salmiak mit einander in Berührung gesetzt und erhitzt werden, so verlauschen beide Verbindungen ihre Bestandtheile; das Chlor verbindet sich mit dem Calcium (oder Kalium, Baryum u. s. w.) und der Schwefel mit dem Ammonium, wodurch 2 neue Verbindungen, Chlorcalcium und Schwefelammonium, gebildet werden (denn $CaS + H^4NCl = CaCl + H^4NS$). Letz-

teres ift flüchtig und geht daher dampfförmig über. Kommt es im Bildungsmomente mit freiem Schwefel in Berührung, fo nimmt es von diefem noch 1 oder mehrere Atome auf und deftillirt dann als eine *höhere Schwefelungsftufe* über. Diefe entfteht auch auf naffem Wege, wenn Ammoniakflüffigkeit mit Schwefel und Hydrothionfäure behandelt wird.

Eigenfchaften. Das Beguinifche Schwefelammonium (H^4NS^2) ift eine goldgelbe Flüffigkeit, welche ftark an der Luft raucht und widerlich ammoniakalifch und nach Hydrothionfäure riecht. Das Rauchen ift das Refultat der Oxydation der flüchtigen Verbindung durch den Sauerftoff der Luft, wodurch fie als Staub niedergefchlagen wird. Kommt fie mit Schwefel in Berührung, fo löft fie nach und nach noch eine grofse Menge deffelben auf, verliert dabei die Eigenfchaft, zu rauchen, und verwandelt fich in eine ölartige Flüffigkeit, die wahrfcheinlich die höchfte Schwefelungsftufe des Ammoniums ($= H^4NS^5$) ift.

Prüfung und *Anwendung.* Das Beguinifche Schwefelammonium mufs 1) die angegebenen Eigenfchaften befitzen, 2) fich beim Erhitzen vollftändig verflüchtigen und 3) auf Zufatz von gewäfferten Säuren Hydrothionfäuregas ausgeben und Schwefelmilch fallen laffen. — Es wird in der Arzneikunde angewendet und dient auch zum Niederfchlagen derjenigen elektropofitiven Metalle, welche nicht von der Hydrothionfäure gefällt werden. Die Niederfchläge, die es mit diefen bildet, find Schwefelmetalle mit Ueberfchufs von Schwefel.

c) Hydrothionfchwefelammonium. *Sulphuretum Ammonii cum Sulphureto Hydrogenii.*

Synonyme. Hydrothionfaures Ammoniak (*Ammoniacum hydrothionicum*), Schwefelwafferftoffammoniak (*Hydrofulphuretum Ammonii*); in flüffiger Form: gefchwefelte Ammoniakflüffigkeit (*Liquor Ammonii fulphurati*).

Bildung. Das erfte Schwefelammonium verbindet fich mit der Hydrothionfäure zu einem zwar fehr flüchtigen, aber doch leicht kryftallifirbaren Schwefelfalze. Man erhält diefe Verbindung rein, d. h. wafferfrei, wenn man gleiche Volumtheile Ammoniakgas und Schwefelwafferftoffgas mit einander mifcht. Diefelbe wurde auf diefe Art zuerft von *Kirwan* (f. deffen Verfuche mit hepatifcher Luft in *Crell's* chemifch. Annal. 1787. Bd. 1. S. 26 u. 45) dargeftellt. Man wendet fie fehr häufig, jedoch nicht in trockner, fondern in flüffiger Form, wie fie durch Sättigung der Aetzammoniakflüffigkeit mit Hydrothionfäure erhalten wird, an.

Darstellung. Das einfachste Verfahren, das Hydrothion-Schwefelammonium in liquider Form darzustellen, besteht darin, dass man Hydrothionsäuregas so lange in Aetzammoniakflüssigkeit leitet, als es von dieser absorbirt wird. 17 Gewichtstheile reines Ammoniak nehmen 34 Gewichtstheile Hydrothionsäure auf: enthält nun die officinelle Aetzammoniakflüssigkeit 9 Procent reines Ammoniak, so sind zur Sättigung von 100 Th. derselben 18 Th. Hydrothionsäure erforderlich. Man entwickelt letztere aus Schwefeleisen, indem man dieses in einem geräumigen Glase mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in Berührung setzt (s. S. 252). Man verbindet die Mündung des Glases (mittelst eines durchbohrten Korks) luftdicht mit einem 2schenkeligen Gasleitungsrohr und läfst durch dieses das Gas in die Ammoniakflüssigkeit strömen. Man giebt diese in ein hohes Glas mit engem langen Halse und leitet den äussern Schenkel des Gasleitungsrohrs bis auf den Boden des letzteren. Die Entwickelung von Hydrothionsäuregas wird so lange unterhalten, bis die aus dem Rohre hervortretenden Gasblasen nicht mehr verschwinden, sondern durch die Flüssigkeit emporsteigen, ohne von derselben zersetzt oder in ihrem Umfange vermindert zu werden. Enthält das Schwefeleisen noch metallisches Eisen, so entwickelt sich fast während des ganzen Processes auch reines Wasserstoffgas, welches nicht absorbirt wird. Fängt dieses an, stark nach Schwefelwasserstoffgas zu riechen, so kann man annehmen, dass das Ammoniak mit letzterem gesättigt sey. Man füllt dann die Flüssigkeit, welche jetzt eine Auflösung von Hydrothion-Schwefelammonium darstellt, sogleich, damit sie nicht lange dem Einflusse der Luft ausgesetzt bleibe, auf mehrere kleine Gläser, verschliesst diese luftdicht und bewahrt sie an einem kühlen Orte auf. Das Präparat ist eine farblose unangenehm riechende Flüssigkeit, welche an der Luft schnell gelb wird, wobei sich zuerst zweites Schwefelammonium und dann unterschwefeligsaures Ammoniak bildet und Schwefel ausscheidet. Dieses Schwefelsalz besteht aus 1 Atom Schwefelammonium und 1 Atom Hydrothionsäure, hat also die chemische Formel $H^4NS + HS$.

Erklärung. Das Ammoniak nimmt 2 Atome Hydrothionsäure auf und bildet damit Hydrothion-Schwefelammonium. Kommt dieses mit der Luft in Berührung, so entläfst

es 1 Atom seines Wasserstoffs an den Sauerstoff der Luft und verwandelt sich in 2tes Schwefelammonium (denn $H^4NS + HS + O = H^4NS^2 + HO$), welches bei fortdauerndem Einflusse der Luft endlich in unterschwefeligsaures Ammoniak übergeht und 1 Atom seines Schwefels fallen läſst. ($H^4NS^2 + 2O = (H^4NO + SO) + S$).

Prüfung. Das flüſsige Hydrothion-Schwefelammonium muſs farblos oder nur schwachgelb gefärbt seyn und auf Zusatz von Säuren brausend Schwefelwasserstoffgas ausgeben, ohne dabei milchig zu werden, oder Schwefel fallen zu lassen. Hat es in dem Glase, worin es aufbewahrt worden, Schwefel abgesetzt, so ist es als unbrauchbar zu betrachten. — Es wird in der Medicin gebraucht und ist ein Reagens für alle in Säuren aufgelöste Erzmetalloxyde.

XIV. Schwefel und Kohlenwasserstoff.

Schwefelkohlenwasserstoff. *Sulphuretum Hydrogenii carbonati.*

(*Geschwefelter Alkohol* und *geschwefeltes Oel* oder *Schwefelbalsam*).

Man weiſs noch nicht, ob der Schwefel sich mit dem ölbildenden Gas oder einer andern Art des Kohlenwasserstoffs verbinden könne. Man kennt aber Verbindungen des Schwefels mit fetten und ätherischen Oelen, worin Schwefel, Kohlenstoff und Wasserstoff chemisch mit einander verbunden zu seyn scheinen; man nennt diese Verbindungen *Schwefelbalsame.* Ein in der qualitativen Zusammensetzung diesen analoges Produkt entsteht, wenn Alkohol mit in Entwickelung begriffener Hydrothionsäure in Berührung kommt, wenn z. B. (2 Th.) Schwefeleisen mit einer Mischung aus (3 Th.) concentrirter Salzsäure und (4—6 Th.) Alkohol übergossen und das Ganze nach 24 oder 48 Stunden der Destillation unterworfen wird: man erhält als Destillat eine geistige Flüſsigkeit, welche nach Verdampfung des aufgelösten oder überschüſsigen Schwefelwasserstoffgases höchst widerlich — ungefähr wie ein Gemisch von Zwiebeln und *Assa foetida* — riecht, auf Zusatz von Wasser milchig wird, und beim Verdampfen an der Luft eine durchsichtige, ölige Materie von höchst stinkendem Geruche (*Westrumb's* Schwefelstinkharz?) hinterläſst.

Darstellung der Schwefelbalsambasis. Die fetten und ätherischen Oele lösen den Schwefel in der Wärme nur mechanisch auf, verbinden sich aber mit demselben chemisch, wenn sie bis zum Sieden erhitzt werden. Eine chemische Verbindung der fetten Oele mit Schwefel heiſst *einfacher* oder *fetter Schwefelbalsam* (*Balsamum sulphuris simplex*) oder auch *Grundlage für den Schwefelbalsam* (*Corpus pro balsamo sulphuris*). Man wendet zu ihrer Darstellung Leinöl an und verfährt dabei auf folgende Art. Man erhitzt 4 Theile Leinöl in einem geräumigen irdenen

Gefäfse über gelindem Kohlenfeuer bis zum Sieden, trägt dann nach und nach, in kleinen Portionen und unter beständigem Umrühren, 1 Theil fein gepulverten Schwefel hinzu und erhitzt das Ganze noch fo lange, bis aller Schwefel aufgelöft ift und die Auflöfung in der Kälte eine klebende, gelatinöfe Maffe von dunkelbrauner Farbe darftellt. Die Auflöfung des Schwefels erfolgt mit ftarkem Auffchäumen, wobei fich die kochende Maffe ausdehnt und oft entzündet. Gefchieht diefes, fo bedecke man das Gefäfs fogleich mit einem gutfchliefsenden Deckel, entferne daffelbe vom Feuer und laffe es einige Zeit bedeckt ftehen. Nach dem Erkalten findet man eine dunkelbraune gelatinöfe Maffe von ftinkendem Geruche, welche das verlangte Präparat darftellt und unter dem Namen: *Oleum Lini fulphuratum* aufbewahrt wird. Sie löft fich leicht in ätherifchen Oelen auf und bildet damit die *ätherifchen Schwefelbalfame.* Man bereitet letztere gewöhnlich auf die Art, dafs man 1 Theil des fetten Schwefelbalfams mit 3 Theilen eines ätherifchen Oels, wie z. B. Terpenthinöl, Wacholderöl, Bernfteinöl, Anisöl u. f. w. digerirt. Setzt man eines diefer Oele, namentlich das Terpenthinöl in einer geräumigen Retorte mit dem 4ten Theil feines Gewichts Schwefel in Berührung und erhitzt das Ganze fo lange, bis die Hälfte des Oels überdeftillirt ift, fo erhält man, als Rückftand in der Retorte, einen Schwefelbalfam, welcher weit ftärker und durchdringender riecht, als die Auflöfung des fetten Schwefelbalfams in dem ätherifchen Oele.

Anmerkung. Wird der Schwefel bei gelinder Hitze, d. h. ohne Kochen in fetten oder ätherifchen Oelen aufgelöft, fo fcheidet fich derfelbe beim Erkalten wieder in fpitzen oktaëdrifchen Kryftallen aus, welche oft roth gefärbt erfcheinen und fonft *Schwefelrubin* genannt wurden. Wird die kochend bereitete Auflöfung des Schwefels in fetten Oelen deftillirt, fo entfteht Schwefelwafferftoff und Schwefelkohlenftoff, vermifcht mit brenzlichem Oele. — *Weftrumb* (f. deffen Handbuch der Apothekerkunft, 2te Aufl. Th. 2. S. 253) fand in einer, mehrere Jahre lang unangerührt geftandenen Auflöfung des Schwefels in Terpenthinöl Kryftalle von Sauerkleefäure. Diefe mufsten durch Oxydation einer Verbindung von 1 Atom Kohlenftoff mit 3 Atomen Wafferftoff entftanden feyn; denn kryftallifirte Sauerkleefäure ift $CO^3 + 3\ HO$ und kann als $CH^3 + 6\ O$ betrachtet werden. Das Verhalten des Schwefels gegen die nächften Beftandtheile der fetten Oele, d. h. gegen Stearin und Elain, ift noch nicht erforfcht.

Siebenter Abſchnitt.

Von den officinellen ſauren und baſiſchen Oxyden der organiſchen Körper.

Die organiſchen Körper, beſonders die des Pflanzenreichs, enthalten ſehr viele ſaure und baſiſche Oxyde, welche ſich in vieler Hinſicht wie die in dem zweiten Abſchnitte dieſes Buches abgehandelten Sauerſtoffſäuren und Sauerſtoffbaſen verhalten. Von dieſen unterſcheiden ſie ſich aber darin, daſs ſie alle, mit Ausnahme der Oxalſäure, ein zuſammengeſetztes Radical haben, und daſs der Hauptbeſtandtheil dieſes Radicals Kohlenſtoff iſt. Man nennt ſie wegen ihres Vorkommens in organiſchen Körpern, oder weil ſie Produkte der Thätigkeit organiſcher Kräfte ſind, *organiſche Säuren* und *organiſche Salzbaſen.* Die organiſchen Säuren beſtehen entweder bloſs aus Kohlenſtoff und Sauerſtoff oder aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff: nur einige derſelben, welche jedoch nicht officinell ſind, enthalten auch Stickſtoff. Die organiſcheu Salzbaſen ſind ſämmtlich aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff, Stickſtoff und Sauerſtoff zuſammengeſetzt und haben eine ſo eigenthümliche Conſtitution, daſs man nicht weiſs, ob ſie zu den einfachen oder zu den zuſammengeſetzten Verbindungen gehören. Keine der organiſchen Säuren und Baſen enthält ſo viel Sauerſtoff, als zur Sättigung ihres brennbaren Radicals erforderlich iſt, und jede derſelben iſt daher mehr oder weniger brennbar, d. h. fähig, noch mehr Sauerſtoff in ſich aufzunehmen: ſie verwandelt ſich jedoch, wenn ſie verbrannt, d. h. mit Sauerſtoff geſättigt werden, entweder in Kohlenſäure, wenn ſie bloſs aus Kohlenſtoff und Sauerſtoff beſtehen, oder in Kohlenſäure und Waſſer, wenn ihr Radical aus Kohlenſtoff und Waſſerſtoff beſteht, oder endlich in Kohlenſäure, Waſſer und Stickgas, wenn ſie, auſser Kohlenſtoff und Waſſerſtoff, auch Stickſtoff enthalten. Von anderweiten Metamorphoſen einiger organiſchen Pflanzenſäuren in der Folge.

Die Anzahl der bis jetzt aufgefundenen organiſchen Säuren und Salzbaſen iſt ſehr groſs. Viele derſelben werden, theils für ſich, theils verbunden mit anderen

Arten der Materie, als Arzneimittel angewendet und ſind daher als Gegenſtände der pharmaceutiſchen Chemie zu betrachten. Es gehören hierher als ſolche:

a) *von den org. Säuren.*	b) *von den org. Salzbaſen.*
zunächſt	
Oxalſäure	Morphin
Ameiſenſäure	Strychnin
Bernſteinſäure	Brucin
Eſſigſäure	Chinin
Aepfelſäure	Cinchonin
Citronenſäure	Emetin
Weinſteinſäure	
Benzoeſäure	
und dann auch	
Gallusſäure	Narkotin
Gerbeſäure	Nikotin
Chinaſäure	Veratrin
Mohnſäure	Caffein u. e. a.
Talgſäure	
Oelſäure u. e. a.	

Erſte Abtheilung.

Von den organiſchen Pflanzenſäuren.

I. Oxalſäure. *Acidum oxalicum.*

Synonyme. Klee - oder Sauerkleeſäure, Zuckerſäure (*Acidum Sacchari*), kohlige Säure oder Unterkohlenſäure (*Acidum carbonoſum ſ. hypocarbonicum*).

Geſchichte. Die Oxalſäure wurde zuerſt (im J. 1776) von *Scheele* (ſ. deſſen phyſ. chemiſche Schrift. Bd. 2.) als eine eigenthümliche Säure und als der acide Beſtandtheil des Sauerkleeſalzes erkannt. Auch wurde dieſelbe von dieſem Chemiker zuerſt künſtlich durch Behandlung des Zuckers mit Salpeterſäure dargeſtellt. *Bergmann* (ſ. deſſen *Opuscul. phyſ. chemic. Vol. 1.*) erforſchte mehrere ihrer Eigenſchaften und *Fourcroy*, *Vauquelin*, *Berthollet*, *Gay - Luſſac*, *Thenard*, *Dulong* und *Berzelius* bemühten ſich, ihre elementare Zuſammenſetzung auszumitteln. Ihre wahre chemiſche Conſtitution wurde jedoch erſt von *Doebereiner* (ſ. deſſen pneumat. Chemie Hft. 1, 2, 3 u 4, und *Schweigger's* Journ. Bd. 16. S. 107 und Bd. 23. S. 66.) entdeckt. Dieſer fand nämlich, daſs ſie keinen Waſſerſtoff enthält, ſondern aus 1 Atom Kohlenſtoff und 3 Atomen Sauerſtoff zuſammen-

gesetzt ist und daſs sie in ihrem mit Waſſer oder einem basischen Oxyde verbundenen Zuſtande durch Behandlung mit rauchender Schwefelſäure in ein Gas verwandelt wird, welches aus gleichen Raumtheilen Kohlenſäure und Kohlenoxydgas beſteht.

Vorkommen und Bildung. Die Oxalſäure findet ſich in ſehr vielen Pflanzen der höhern und niedern Ordnung, theils frei, wie in den Haaren der Kichererbſe, theils verbunden 1) mit Kali zu einem ſauren Salze, *Sauerkléeſalz* genannt, in den Gattungen *Oxalis* und *Rumex*, und 2) mit Kalk in den Wurzeln verſchiedener Pflanzen, beſonders reichlich aber in den Borkenflechten. Auch kommt ſie in manchen Arten von Harnſteinen und ſelbſt im Mineralreiche, verbunden mit Eiſenoxyd, in dem *Humboldtit* vor. Sie bildet ſich 1) beim Einwirken der Salpeterſäure und, nach *Vauquelin* und *Gay-Luſſac* (ſ. *Poggendorff's* Annalen Bd. 17. S. 171), auch beim Einwirken des Aetzkalis und Aetznatrons auf die meiſten organiſchen Subſtanzen, 2) nach *Liebig* und *Gmelin* (ſ. *Geiger's* Magazin Bd. 15. S. 140) beim Glühen des kohlenſauren Kalis mit Kohle in verſchloſſenen Gefäſsen (ſ. S. 40) und 3) beim Behandeln des Cyangaſes mit Aetzammoniakflüſſigkeit (ſ. Eigenſchaften des Cyans S. 264).

Darſtellung. Um die Oxalſäure künſtlich zu erhalten, löſt man in einer geräumigen Retorte 1 Theil weiſsen Zucker in 7 bis 8 Theilen Salpeterſäure von 1,20 ſpec. Gewicht (oder in 10 bis 12 Th. derſelben von 1,120 ſpec. Gewicht) auf, erhitzt die Auflöſung, bis die Salpeterſäure zerſetzt zu werden anfängt, und erhält die Flüſſigkeit in dieſer Temperatur ſo lange, bis ſich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln. (Will man dieſe aus Salpetergas und ſalpetriger Säure beſtehende Dämpfe nicht verloren gehen laſſen, ſondern wieder auf Salpeterſäure benutzen, ſo ſenke man den Hals der Retorte in einen möglichſt groſsen Ballon, welcher 4 bis 6 Theile Waſſer enthält: die Luft des Ballons oxydirt das (von ſalpetriger Säure begleitete) Salpetergas zu Salpeterſäure, welche von dem vorgeſchlagenen Waſſer abſorbirt wird). Nun gieſst man die zurückbleibende klare Flüſſigkeit noch warm aus der Retorte in eine flache Porzellanſchale und läſst ſie erkalten, wo dann allmählig nadelförmige und prismatiſche Kryſtalle anſchieſsen, welche Oxalſäure ſind. Die kryſtalliſirte Säure wird von der überſtehenden Flüſſigkeit getrennt, mit etwas kaltem deſtillirten Waſſer abgeſpült und auf Flieſspapier getrocknet. Die abgegoſſene Flüſſigkeit giebt bei wiederholtem Abdampfen noch mehr Oxalſäure und zuletzt eine dickflüſſige ſaure Mutterlauge, welche durch nochmalige Behandlung mit einer kleinen

Quantität Salpeterſäure faſt ganz in Oxalſäure verwandelt werden kann. Um die gewonnene Oxalſäure von der anhängenden Salpeterſäure zu befreien, löſt man ſie in fuſelfreiem Branntwein oder ſchwachem Weingeiſt auf, filtrirt die Auflöſung und befördert dieſe durch langſames Verdampfen an einem mäſsig warmen Orte zur Kryſtalliſation.

Will man die Oxalſäure aus dem Sauerkleeſalz darſtellen, ſo löſt man dieſes in heiſsem Waſſer auf und ſetzt zu der Auflöſung ſo lange kohlenſäuerliches Kali, bis kein Aufbrauſen mehr erfolgt und die Flüſſigkeit völlig neutral iſt. Man vermengt dann die neutrale Flüſſigkeit mit einer Auflöſung von eſſigſaurem Bleioxyd (Bleizucker) in Waſſer, ſo lange als noch ein weiſser Niederſchlag entſteht. Dieſer Niederſchlag, welcher oxalſaures Bleioxyd iſt, wird von der überſtehenden Flüſſigkeit, welche eine Auflöſung von eſſigſaurem Kali darſtellt, getrennt, mehrere Male mit warmem Waſſer abgeſpült und, nachdem er auf einem Filter geſammelt worden, gut ausgetrocknet. Der getrocknete Niederſchlag wird hierauf mit $\frac{1}{3}$ ſeines Gewichts Schwefelſäure von 1,85 ſpec. Gewicht, welche mit 10 bis 12 Theilen Waſſer verdünnt worden, übergoſſen und damit in einem gläſernen oder porzellanenen Gefäſse 24 Stunden lang, unter öfterem Umrühren, digerirt. Die Schwefelſäure verbindet ſich mit dem Bleioxyd zu ſchwefelſaurem Bleioxyd, welches ſich als ein weiſses unauflösliches Pulver darſtellt, und die Oxalſäure tritt an das Waſſer. Dieſes wird filtrirt, das zurückbleibende ſchwefelſaure Bleioxyd einigemal mit deſtillirtem Waſſer ausgelaugt und die ſämmtliche ſaure Flüſſigkeit durch Verdunſten zur Kryſtalliſation befördert. Man muſs jedoch erſt eine kleine Probe dieſer Flüſſigkeit mit Chlorbariumauflöſung auf Schwefelſäure und mit Hydrothionwaſſer auf Bleioxyd, womit ſie leicht verunreinigt ſeyn kann, prüfen: iſt Schwefelſäure vorhanden, ſo muſs die geſammte Flüſſigkeit noch mit etwas oxalſaurem Bleioxyd digerirt werden, und iſt ſie bleihaltig, ſo läſst man ſo lange Schwefelwaſſerſtoffgas einſtrömen, bis kein ſchwarzer Niederſchlag mehr gebildet wird. Die ſo gereinigte und wieder filtrirte Flüſſigkeit giebt dann beim Verdunſten die reinſte Oxalſäure. 14 Th. Sauerkleeſalz liefern 12 Th. kryſtalliſirter Säure.

Nach *Braconnot* (ſ. *Schweigger's* Journ. Bd. 45 S. 159) kann man die Oxalſäure mit Vortheil aus den Borkenflechten, worin dieſelbe mit Kalk verbunden iſt, darſtellen. 100 Theile der gepulverten *Variolaria communis* gaben, bei Behandlung mit 33 Th. concentrirter Schwefelſäure und der zur Verdünnung der letztern nöthigen Menge Waſſers, 17 Th. kryſtalliſirte Oxalſäure und eine Mutterlauge, worin noch eine groſse Menge dieſer Säure mit Schwefelſäure gemiſcht enthalten war.

Erklärung. Wenn Zucker = $C^3H^6O^6$ mit Salpeterſäure behandelt wird, ſo wird der Waſſerſtoff deſſelben zu Waſſer, der Kohlenſtoff aber zu Kohlenſäure und Oxalſäure oxydirt, während dabei ein Theil Salpeterſäure zu ſalpetriger Säure und ein anderer Theil derſelben zu Salpetergas reducirt wird; die Kohlenſäure entweicht mit dem Salpetergas und der ſalpetrigen Säure, und die Oxalſäure bleibt mit Waſſer verbunden zurück. Der ganze Prozeſs kann am einfachſten durch die Formel: $C^3H^6O^6 + 4\,NO^5 = CO^4 + 2\,(CO^3 + 3\,HO) + 2\,NO^5 + 2\,NO^2$ repräſentirt werden.

Eigenſchaften. Die Oxalſäure kryſtalliſirt aus ihrer Auflöſung in Waſſer in langen farbloſen, durchſichtigen 4ſeitigen Prismen, beſtehend aus 1 Atom Säure, 1 Atom Hydratwaſſer und 2 Atomen Kryſtallwaſſer. Die Kryſtalle entlaſſen in warmer trockner Luft ihr Kryſtallwaſſer und verwandeln ſich in ein weiſses Pulver von höchſt ſaurem Geſchmack, welches Oxalſäurehydrat iſt. Sie löſen ſich mit Kniſtern in 8 Theilen kalten Waſſers und auch in Alkohol auf; enthalten ſie Salpeterſäure, ſo werden ſie ſchon von 2 Theilen Waſſer aufgelöſt. Die Auflöſung ſchmeckt und reagirt höchſt ſauer nnd wirkt, innerlich genommen, giftig (weil die Oxalſäure, wegen ihrer groſsen Affinität zum Kalk, die Subſtanz des Magens zerſtört). Der Hauptcharakter der Oxalſäure iſt, daſs ſie ſich in der Hitze verflüchtigt, ohne einen kohligen Rückſtand zu laſſen, und daſs ſie in ihrem mit Waſſer oder mit baſiſchen Oxyden verbundenen Zuſtande vom rauchenden Vitriolöl, unter Mitwirkung gelinder Wärme, brauſend zerſetzt und in ein Gas verwandelt wird, welches aus gleichen Raumtheilen Kohlenſäure und Kohlenoxydgas beſteht. Sie wird ferner auf naſſem Wege von den Hyperoxyden, und auf trocknem Wege von jedem leicht reducirbaren baſiſchen Metalloxyde ganz in Kohlenſäure verwandelt, wobei ſie genau ſo viel Sauerſtoff aufnimmt, als in der zu ihrer Sättigung erforderlichen

Menge eines bafifchen Oxyds enthalten ift. 1 Atom Sauerftoff bildet mit ihr 1 Atom Kohlenfäure. Da in letzterer 1 Atom Kohlenftoff mit 4 Atomen Sauerftoff verbunden ift, fo mufs die Oxalfäure aus 1 Atom Kohlenftoff und 3 Atomen Sauerftoff zufammengefetzt feyn und durch die Formel CO^3 (oder $\dddot{C}$) und die Zahl 36 repräfentirt werden. *Döbereiner* betrachtet fie als eine Verbindung von gleichen Atomen Kohlenfäure und Kohlenoxyd.

Prüfung und *Anwendung*. Die Oxalfäure mufs 1) farb- und geruchlos feyn, fich 2) in der Hitze vollftändig verflüchtigen, ohne dabei empyreumatifches Oel zu bilden, oder Kohle zu hinterlaffen, und 3) eine Auflöfung von Gyps in Waffer weifs niederfchlagen. — Sie wird felten als Arzneimittel gebraucht, dient aber als das empfindlichfte Reagens auf Kalk, welcher von ihr ftärker, als von jeder andern Säure, angezogen und daher aus jeder Auflöfung als ein in Waffer unauflösliches Pulver niedergefchlagen wird. Sie tritt aus ihren Verbindungen mit bafifchen Oxyden als Kohlenfäuregas auf, wenn diefe mit Manganhyperoxyd und verdünnter Schwefelfäure in Berührung gefetzt werden. Diefes Verhalten der Oxalfäure benutzt *Döbereiner* (f. deffen pneumatifche Chemie) zur quantitativen Beftimmung derfelben u. f. w. bei analytifchen Arbeiten.

Ein Analogon der Oxalfäure ift die von *Klaproth* entdeckte Säure des Honigfteins (*Acidum melliliticum*), welche nach *Liebig's* Unterfuchung aus 2 Atomen Kohlenftoff und 3 Atomen Sauerftoff zufammengefetzt (alfo C^2O^3) ift, und die Verhältnifszahl 48 hat.

II. Ameifenfäure. *Acidum formicicum.*

Gefchichte. Die Ameifen, befonders die *Formica rufa L.* geben, wenn man fie zerquetfcht und auspreſst, oder blofs mit kochendem Waffer übergiefst, eine faure, ftechend riechende Flüffigkeit, aus welcher durch Deftillation eine eigenthümliche flüchtige Säure, die man *Ameifenfäure* nennt, abgefchieden werden kann. Diefe Säure wurde zuerft, im J. 1669, von *Samuel Fifcher* dargeftellt und fpäter von vielen Chemikern unterfucht. Ihre Eigenthümlichkeit und elementare Zufammenfetzung wurde aber erft im Anfange des jetzigen Jahrhunderts von *Süerfen* (f. *Gehlen's* N. allg. Journ. d. Ch. Bd. 2. S. 1.), *Gehlen* (f. *Schweigger's* Journ. Bd. 4.) und *Berzelius* (f. *Annal. de Ch. et de Phys.* Bd. 4.) genauer erforfcht. *Döbereiner* (f. deffen pneumatifche Chemie. Heft 2, 3 u. 4, und *Gilbert's* Annalen J. 1822) machte im J. 1822 die Entdeckung, dafs die Ameifenfäure auch künftlich erzeugt werden könne und dafs fich diefelbe durch concentrirte Schwefelfäure in gleiche Atome Kohlenoxyd und Waffer zerlegen laffe.

Darftellung. Die Ameifenfäure wird gewöhnlich auf die Weife dargeftellt, dafs man eine beliebige

Quantität Ameifen mit einer doppelten Menge Waffer in einer Deftillirblafe mit zinnernem Helme und Kühlrohr fo lange deftillirt, bis das Deftillat anfängt, brenzlich zu werden. Auf der deftillirten fauren Flüffigkeit fchwimmt zuweilen etwas ätherifches Ameifenöl, welches abgenommen wird. Man erhitzt dann die wäfferige Säure faft bis zum Sieden, fättigt fie mit einem kohlenfauren Alkali oder, noch beffer, mit kohlenfaurem Bleioxyd, und dampft die neutrale Flüffigkeit bis zur Trockne ab. Das trockne ameifenfaure Bleioxyd wird hierauf in einer Retorte mit $\frac{1}{3}$ feines Gewichtes Schwefelfäure von 1,85 fpec. Gewicht, die vorher mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts Waffer verdünnt werden kann, vermifcht und bis zur Trockne deftillirt. Das Deftillat ift Ameifenfäure, mit Hydratwaffer begabt, welches zum Beftehen derfelben erforderlich ift. — Der Rückftand in der Blafe enthält noch fehr viel mit Aepfelfäure und einigen thierifchen Stoffen der Ameifen vermengte Ameifenfäure Er wird, um diefe zu gewinnen, ausgeprefst; die ausgeprefste Flüffigkeit filtrirt, bis zum Sieden erhitzt und fo lange mit feinzerriebenem kohlenfaurem Bleioxyd verfetzt, als noch ein Aufbraufen erfolgt. Hierauf wird die mit Bleioxyd gefättigte Flüffigkeit nach dem Erkalten abermals filtrirt, dann bis zur Trockne abgedampft und der Rückftand mit $\frac{1}{3}$ feines Gewichts Schwefelfäure von 1,85 fpec. Gewicht deftillirt. Riecht das Deftillat brenzlich oder nach fchwefeliger Säure, fo mufs es mit etwas Kohlenpulver und Braunftein in Berührung gefetzt und umdeftillirt werden.

Gehlen fchreibt vor: die Ameifen zu zerquetfchen, mit etwas Waffer zu mengen und auszupreffen; dann die ausgeprefste Flüffigkeit mit kohlenfäuerlichem Kali oder Natron im Ueberfchuffe zu fättigen und hierauf mit einer Auflöfung von fchwefelfaurem Eifenoxyd fo lange zu vermifchen, als noch ein Niederfchlag erfolgt, wodurch die organifchen Stoffe, mit Eifenoxyd verbunden, gefällt werden. Die Flüffigkeit wird hierauf mit kohlenfäuerlichem Kali oder Natron gefättigt, filtrirt, bei gelinder Hitze bis zur dünnen Syrupsdicke (oder auch bis zur Trockne) abgedampft und fodann mit etwas überfchüffiger Schwefelfäure der Deftillation unterworfen.

Chemifch wird die Ameifenfäure erzeugt, wenn in Waffer aufgelöfte Weinfteinfäure mit Manganhyper-

oxyd (oder Bleihyperoxyd) erwärmt wird. *Döbereiner* schreibt vor, 2 Theile gepulverte Weinsteinsäure, 5 Theile gepulverten Braunstein uud 5 Theile Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewichte, die zuvor mit ihrer 2- bis 3fachen Gewichtsmenge Wassers verdünnt worden ist, in einer sehr geräumigen Retorte zusammenzumischen, das Gemisch anfangs mehrere Stunden lang nur sehr gelinde zu erwärmen, und dann, wenn die Entwicklung von Kohlensäuregas, die sehr tumultuarisch ist, aufgehört hat, zu destilliren. Das Destillat ist wässerige Ameisensäure, welche auf die oben angegebene Art concentrirt werden kann.

Erklärung. Die Ameisensäure und jede andere flüchtige Säure wird durch Sättigung mit einem feuerbeständigen basischen Oxyde so fixirt, daſs alles Wasser, womit sie vermischt oder verbunden war, durch die Thätigkeit der Wärme entfernt werden kann. Wird dann die durch Verdampfen entwässerte Verbindung mit einer Säure behandelt, welche mächtiger und minder flüchtig, als die gebundene Säure ist, so wird diese durch jene wieder in Freiheit gesetzt, wobei die Ameisensäure, welche nicht ohne Wasser bestehen kann, von der andern Säure 1 Atom oder so viel Wasser aufnimmt, als sich ihr im Prozesse der Destillation darbietet. Wird also 1 Atom ameisensaures Blei oder Natron mit 1 Atom Schwefelsäurehydrat destillirt, so erfolgt 1 Atom Ameisensäurehydrat und 1 Atom schwefelsaures Blei oder Natron. — Im Prozesse der Ameisensäurebildung tritt der überschüssige Sauerstoff des Braunsteins an den Wasserstoff und einen Theil Kohlenstoff der Weinsteinsäure und verwandelt diese dadurch in Wasser, Kohlensäure und Ameisensäure; die Schwefelsäure hat die Function, sich mit dem Manganoxydul zu verbinden, damit alle Weinsteinsäure frei und der Einwirkung des Braunsteins ausgesetzt erhalten werde.

Eigenschaften. Die concentrirte Ameisensäure ist eine farblose Flüssigkeit von stechend saurem Geruch und ziemlich starkem, rein sauren Geschmack. Ihr spec. Gewicht im concentrirtesten Zustande ist, nach *Gehlen*, 1,1168. Sie erhält sich bei der niedrigsten Temperatur stets tropfbarflüssig. In hoher Temperatur verflüchtigt sie sich siedend, ohne zersetzt zu werden, und ist daher destillirbar. Sie vermischt sich mit dem Wasser in allen Verhältnissen und verbindet sich mit den basischen Oxyden zu Salzen. Quecksilber- und Silberoxyd werden von ihr unter Mitwirkung gelinder Wärme reducirt, wobei sie in Kohlensäure und Wasser verwandelt wird. Kommt sie mit der 6- bis 10fachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure in Berührung, so entläſst sie an diese nicht blos das zu ihrem Bestehen

erforderliche Hydratwaſſer, ſondern auch ihr Subſtanzwaſſer, und verwandelt ſich brauſend in Kohlenoxydgas. Eben ſo verhalten ſich ihre Salze; dieſe dürfen daher nicht mit *überſchüſſiger* Schwefelſäure behandelt werden, wenn man aus ihnen die Ameiſenſäure darſtellen will.

Döbereiner betrachtet die reine Ameiſenſäure als eine Verbindung von gleichen Atomen Kohlenoxyd und Waſſer und ſtellt ſie durch die chemiſche Formel: $CO^2 + HO$ dar. Andere, wie z. B. *Berzelius*, geben ihr und ihrem Hydrat die Formel CHO^3 (oder $\overline{F}$) und $CHO^3 + Aq$ (oder $F + Aq$). Ihre Verbindungszahl iſt 37.

Prüfung. Die Ameiſenſäure muſs die Auflöſung des ſalpeterſauren Silberoxyds brauſend zerſetzen und metalliſches Silber ausſcheiden, wenn ſie mit dieſer gelinde erhitzt wird, und beim Vermiſchen mit Vitriolöl Kohlenoxydgas bilden. — Die reine Ameiſenſäure iſt nicht officinell; nur der mit Weingeiſt verdünnte Ameiſenäther, oder vielmehr eine Auflöſung der Ameiſenſäure und des ätheriſchen Ameiſenöls im Weingeiſt, die unter dem Namen *Ameiſenſpiritus* (*Spiritus formicarum*) bekannt iſt, wird äuſserlich als Arzneimittel angewendet. Der reine Ameiſenäther ($C^2H^5O + CHO^3 = C^3H^6O^4$) und das ameiſenſaure Ammoniak ($H^4NO + CHO^3 = CNH + 4\,HO$) verdienen, von philoſophiſch-chemiſch gebildeten Aerzten als Arzneimittel angewendet zu werden.

III. Bernſteinſäure. *Acidum ſuccinicum.*

Synonyme. Succinſäure, Bernſteinſalz (*Sal Succini*).

Geſchichte, Vorkommen und Bildung. Von dem Daſeyn einer durch Deſtillation des Bernſteins zu gewinnenden ſalzartigen Materie, des Bernſteinſalzes, hatte zwar ſchon *Agricola* (ſ. d. Schrift: *de natura foſſilium p.* 599. *edit. Baſil.* 1687) Kenntniſs; doch entdeckte erſt *Boyle* in derſelben die Natur einer Säure. *Stochar de Neuforn* (ſ. d. *Diſſertatio de Succino* 1761) erkannte zuerſt die Eigenthümlichkeit dieſer Säure und *Berzelius* (ſ. *Annal. de Chim.* Bd. 94. S. 187.) mittelte die elementare Zuſammenſetzung derſelben aus.

Die Bernſteinſäure wird durch Deſtillation des Berſteins gewonnen. Es iſt noch nicht entſchieden, ob ſie Edukt oder Produkt ſey. Nach *Gehlen's* und *Vogelſang's* Verſuchen iſt ſie im Bernſtein ſchon gebildet vorhanden; wogegen Andere ſie als ein Produkt der Deſtillation betrachten. Nach *Barth* (ſ. *Hermbſtädt's* Muſeum Bd. 4. S. 258.) erhält man aus dem Bernſtein eine gröſsere Menge Säure, wenn man denſelben mit $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{32}$ concentrirter Schwefelſäure und $\frac{1}{32}$ Waſſer deſtillirt. Auch aus dem Terpenthin erhält man nach *San Giorgio, Leckun, Henry* und *Serbot* (ſ. *Annal. de Chim.*

et de Phys. Bd. 21. S. 230.) durch Deſtillation etwas Bernſteinſäure, und nach *Beiſsenhirz* (ſ. Berliner Jahrb. d. Pharmac. 1818) bildet dielbe ſich auch bei der Deſtillation des eſſigſauren Kalks mit $\frac{1}{24}$ Braunſtein und $\frac{1}{4}$ concentrirter Schwefelſäure.

Darſtellung. Die gewöhnliche Methode, die Bernſteinſäure darzuſtellen, beſteht darin, daſs man reinen zerſtückelten oder gepulverten Bernſtein, oder Bernſteingrus, welcher frei von fremdartigen Subſtanzen iſt, in einer Retorte von Glas oder Eiſen mit unlutirt angelegter Vorlage bei nach und nach verſtärktem Feuer bis zum Schmelzen erhitzt und dieſe Temperatur ſo lange unterhält, bis der Bernſtein nicht mehr ſchäumt, ſondern mit ſpiegelnder Fläche fließt. Es geht zuerſt ein gelbliches eſſigſaures Waſſer über, dann deſtillirt ein gelbliches Oel, dabei entwickelt ſich Kohlenwaſſerſtoffgas und Kohlenſäuregas und gleichzeitig tritt Bernſteinſäure auf, welche ſich theils im Retortenhalſe, theils im obern Theile der Vorlage zu einer kryſtalliſchen Maſſe verdichtet. Nach einiger Zeit nehmen dieſe Erſcheinungen ab, zuletzt ſinkt die ſchmelzende und ſchäumende Bernſteinmaſſe plötzlich ein und nun iſt die Operation beendigt. Der Rückſtand in der Retorte iſt ein braunes glänzendes Harz, welches *Colophonium Succini* heiſst und zu Bernſteinfirniſs benutzt wird. Fährt man fort, dieſes zu erhitzen, und ſteigert man zuletzt die Temperatur bis zum Glühen der Retorte, ſo deſtillirt anfangs nur noch ein ſchwarzes, dunkles Oel, welches gegen das Ende pechartig wird, dann ſublimirt ſich ein Harz in Geſtalt eines goldgelben Pulvers (*Vogel's Bernſteincampher* ſ. *Gehlen's* N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 5. S. 272) und endlich verwandelt ſich der Inhalt der Retorte in eine poröſe Kohle, die zu nichts gebraucht werden kann. Da alle Säure des Bernſteins ſchon in der erſten Periode der Deſtillation deſſelben erhalten wird, ſo unterbricht man dieſe, wenn der rückſtändige Bernſtein dünn und ruhig fließt, damit er noch zu Firniſs benutzt werden kann, oder man unternimmt die Deſtillation in einem kupfernen oder eiſernen Cylinder, der einen durchlöcherten Boden hat, durch welchen der entſäuerte, dünnflüſſige Bernſtein abflieſsen kann. Unter dieſem Boden iſt an dem Cylinder ein weiter Trichter, von demſelben Metalle, mit einer langen weiten Röhre befeſtigt. Man ſetzt den mit Bernſtein gefüllten Cylinder in einen Windofen,

dessen Rost und Boden eine Oeffnung haben, durch welche die Röhre geht, die in ein mit Wasser gefülltes Gefäſs taucht, setzt einen mit einer nicht anlutirten Vorlage versehenen Helm auf, und umgiebt den Cylinder mit brennenden Kohlen. Das Oel und die Bernsteinsäure gehen in den Helm und die Vorlage über, der entsäuerte dünnflüssig gewordene Bernstein aber filtrirt sich durch die Löcher des Bodens und flieſst in das untergesetzte Gefäſs ab. Ist der Helm mit einer weiten Tubulatur versehen, so kann man durch diese den Apparat, wenn er leer geworden, aufs Neue mit Bernstein füllen und die Destillation ohne Unterbrechung fortsetzen. 1 Pfund Bernstein liefert 1 Loth Bernsteinsäure. Wird derselbe im gepulverten Zustande mit $\frac{1}{24}$ concentrirter Schwefelsäure und eben so viel Wasser in einem flachen irdenen Gefäſse, unter beständigem Umrühren, so lange bei gelindem Feuer geröstet, bis er eine kaffeebraune Farbe angenommen hat, und hierauf destillirt, so erhält man aus 1 Pfund Bernstein 2 Loth, oft etwas mehr, Bernsteinsäure.

Reinigung. Die gewonnene Bernsteinsäure ist gelb oder gelblichbraun und mit brenzlichem Bernsteinöl verunreinigt, wovon sie sich nur schwer befreien läſst. Um sie zu reinigen, sondert man zuvörderst das in der Vorlage enthaltene wässerige Destillat von dem obenauf schwimmenden Oele durch einen Scheidetrichter ab, schüttelt das Oel zur Absonderung der ihm anhängenden Säure mit heiſsem Wasser und trennt dieses ebenfalls von dem Oele (welches unter dem Namen *Bernsteinöl* (*Oleum Succini*) aufbewahrt wird). In der sämmtlichen wässerigen Flüssigkeit löst man jetzt die in der Vorlage und dem Retortenhalse enthaltene Säure auf und seiht die Auflösung durch ein mit Wasser genäſstes Filter, wodurch das noch mechanisch beigemengte Oel abgeschieden wird. Die filtrirte Flüssigkeit wird dann in einer Porzellanschale so lange abgedampft, bis ein Tropfen derselben nach dem Erkalten (auf einem kalten Bleche) Krystalle zeigt, und hierauf der Krystallisation überlassen. Die von der krystallisirten Säure abgegossene Flüssigkeit wird durch wiederholtes Verdunsten zum Krystallisiren befördert, und dann die sämmtliche Säure durch Einschlagen in vielfach zusammengelegtes Flieſspapier getrocknet. Man erhält auf diese Art eine Bernsteinsäure, welche noch immer Oel bei-

gemengt enthält, daher gelb oder gelblichbraun erſcheint und den eigenthümlichen Geruch des Bernſteinöls beſitzt; ſie wird in dieſem Zuſtande als Arzneimittel angewendet. Sollte ſie jedoch braun erſcheinen und noch zu viel Oel enthalten, ſo muſs ſie wiederholt zwiſchen Flieſspapier gepreſst und umkryſtalliſirt werden. Will man ſie noch reiner erhalten, ſo unterwirft man ſie bei ſehr gelindem Feuer der Sublimation, oder man löſt ſie in Waſſer auf, kocht die Auflöſung mit friſch ausgeglühter gepulverter Holzkohle, filtrirt dann die Flüſſigkeit, wäſcht das auf dem Filter bleibende Kohlenpulver mit heiſsem Waſſer aus, um alle ad - und inhärirende Säure auszuziehen, und dampft das ſämmtliche Filtrat zum Kryſtalliſiren ab. Will man die Bernſteinſäure chemiſchrein und ganz farb - und geruchlos darſtellen, ſo zerreibe und vertheile man dieſelbe in Waſſer und ſetze die Flüſſigkeit einige Stunden lang mit Chlorgas in Berührung (man wende auf 1 Loth Säure 20 bis 30 Kubikzoll Chlorgas an). Dann filtrire man die Auflöſung, dampfe ſie zum Kryſtalliſiren ab, trockne die kryſtalliſirte Säure auf Druckpapier und ſublimire dieſelbe bei gelindem Feuer. Man kann zur Sublimation ein Medicinglas anwenden und dieſes in concentrirte Schwefelſäure ſtellen, welche dann nach und nach erhitzt wird.

Eigenſchaften. Die chemiſchreine Bernſteinſäure kryſtalliſirt in farbloſen Tafeln, dreiſeitigen Säulen oder in weiſsen Blättern und in Form von Schmetterlingsflügeln. Sie iſt geruchlos, ſchmeckt und reagirt ſchwach ſauer, ſchmilzt leicht in der Hitze, verflüchtigt ſich und läſst ſich ohne Rückſtand ſublimiren, wobei ſie in glänzenden Blättern und ſpieſsigen Kryſtallen anſchieſst. Die officinelle Säure iſt immer mehr oder weniger gelblich gefärbt, riecht und ſchmeckt zugleich nach Bernſteinöl. Sie iſt im Waſſer und Weingeiſt löslich und wird durch Schwefel - und Salpeterſäure nicht zerſtört. Ihre elementare Zuſammenſetzung iſt nach *Berzelius* und *Liebig* = $C^2H^2O^3$, und ihr Atomengewicht = 50. *Berzelius* Zeichen für die Bernſteinſäure iſt $\overline{S}$.

Prüfung. Die Bernſteinſäure iſt wegen ihres hohen Preiſes ſehr der Verfälſchung unterworfen, und zwar 1) mit Weinſtein; dieſer giebt ſich durch ſeine Unauflöslichkeit in Alkohol und dadurch zu erkennen, daſs er beim Verbrennen den Geruch nach brenzlicher Weinſteinſäure verbreitet,

ſich nicht ganz verflüchtigt und eine ſchwammige kalihaltige Kohle zurücklaſst; 2) mit Weinſteinſaure; dieſe hinterlaſst beim Erhitzen viel Kohle und bildet in einer geſättigten Auflöſung des Salpeters oder eines andern Kaliſalzes Weinſtein; 3) mit Sauerkleeſalz; dieſes veranlaſst in einer heiſs bereiteten Auflöſung von ſchwefelſaurem Kalk einen Niederſchlag und wird von rauchendem Vitriolöl mit Gasentwickelung aufgelöſt; 4) mit Borſäure; dieſe bleibt beim Glühen zurück und der Rückſtand bildet, mit Alkohol erhitzt, eine Flüſſigkeit, welche angezündet mit grüner Flamme brennt; 5) mit Salmiak; dieſer giebt beim Zuſammenreiben mit Kalkhydrat oder Potaſche Ammoniakgas aus; 6) mit ſaurem ſchwefelſaurem Kali und ſaurer ſchwefelſaurer Magneſia; beide Salze bilden mit den Baryt- und Bleiſalzen Niederſchläge, welche in jeder Säure unauflöslich ſind.

IV. Eſſigſäure. *Acidum aceticum.*

Synonyme. Alkoholſäure, flüchtige Weinſäure.

Geſchichte. Der Eſſig iſt ſeit den früheſten Zeiten, die reine Säure deſſelben aber erſt ſeit hundert Jahren bekannt. *Albukaſis* (der erſte Branntweinbrenner, ſ. Geſchichte des Alkohols S. 214) war der erſte, welcher den Eſſig durch Deſtillation reinigte und ſo die reine verdünnte Eſſigſäure, welche *deſtillirter Eſſig* (*Acetum deſtillatum*) genannt wird, darſtellte. Erſt im 15ten Jahrhunderte verſuchte man, eine ſtärkere Eſſigſäure, als der deſtillirte Eſſig iſt, durch trockne Deſtillation des eſſigſauren Blei- und Kupferoxyds darzuſtellen: das gewonnene (mit brenzlichem Eſſiggeiſt und metalliſchen Theilen verunreinigte) Deſtillat erhielt die Namen: *ſtärkſter Eſſig* (*Acetum acerrimum*), *Grünſpaneſſig*, *Blei-* oder *Kupfergeiſt*. *Stahl* zeigte zuerſt im J. 1697, daſs man den Eſſig und die verdünnte Eſſigſäure durch Froſtkälte concentriren könne; empfahl aber ſpäter im J. 1723, die concentrirte Eſſigſäure durch Deſtillation einer concentrirten Auflöſung von eſſigſaurem Kali mit Schwefelſäure darzuſtellen. *Weſtendorf* (ſ. deſſen *Diſſert. de optima acetum concentratum ejusdemque naphtham conficiendi ratione, Götting.* 1772) änderte dieſe Methode der Eſſigſäurebereitung dahin ab, daſs er *trocknes* eſſigſaures Natron mit concentrirter Schwefelſäure deſtillirte, wodurch eine ganz concentrirte Eſſigſäure — *Weſtendorfſcher Eſſig*, auch *Radicaleſſig*, *Eſſigalkohol* oder *Eſſiggeiſt* genannt — erhalten wurde. Im J. 1789 entdeckte *Lowitz* (ſ. *Crell's* chem. Annal. 1789. Bd. 2. S. 584 und 1790 Bd. 1. S. 201 — 206.), daſs die durch Froſt concentrirte Eſſigſäure (*Acetum per frigus concentratum*) durch Deſtillation mit Kohlenpulver im Waſſerbade ſo ſehr entwäſſert werden könne, daſs ſie in der Kälte kryſtalliſirt, und ſpäter, in d. J. 1793 und 1800 machte er bekannt (ſ. *Crell's* Annal. 1793. Bd. 1. S. 319 und 1800, Bd. 1. S. 291.), daſs die kryſtalliſirbare Eſſigſäure, die er *Eiseſſig* (*Acetum glaciale*) nannte, am leichteſten durch Deſtillation von 3 Theilen waſſerfreien eſſigſauren Natrons mit 8 Theilen waſſerleeren ſauren ſchwefelſauren Kalis, oder mit 4 Theilen der concentrirteſten Schwefelſäure erhalten werden könne. Die Kryſtalliſirbar-

keit der concentrirten Essigsäure hatte übrigens schon *Laurogais* an der durch trockne Destillation des essigsauren Kupferoxyds gewonnenen und durch Rectification gereinigten Säure beobachtet.

Die französischen Chemiker glaubten eine Zeit lang, die Säure in dem gewöhnlichen Essig enthalte weniger Sauerstoff, als die concentrirte, und nannten daher jene *essige Säure* (*Acidum acetosum*): aber diese Vermuthung wurde durch *Adet* und *Darracq* (s. *Annal. de Chim. T.* 27. *p.* 299. und T. 41. p. 264.) widerlegt. *Döbereiner* fand, dafs der destillirte Essig immer etwas Sauerstoffäther enthalte und dafs dieser bei der Sättigung der Säure mit einem Alkali zersetzt werde, wodurch eine gelbe harzartige Materie gebildet wird, welche die Auflösung gelb färbt.

Vorkommen und *Bildung*. Die Essigsäure kommt ziemlich häufig im Pflanzen - und Thierreich, theils frei, theils an basische Oxyde gebunden, vor. Sie bildet sich im Prozesse der sogenannten sauren Gährung alkoholhaltiger Flüssigkeiten, oder vielmehr bei der Oxydation des Alkohols auf nassem Wege durch den Sauerstoff der Luft, und bei der Verkohlung des Holzes. Die durch saure Gährung weiniger Flüssigkeiten gewonnene Säure heifst *gemeiner* oder *roher Essig* (oder Weinessig, Obstessig, Fruchtessig, Bieressig, Branntweinessig u. s. w., wenn er aus Traubenwein, Obstwein, gegohrnem Malzextrakt, Bier, Branntweinlutter u. s. w. gewonnen worden) und die durch trockne Destillation (Verkohlung) des Holzes erhaltene saure Flüssigkeit *Holzessig*.

Erzeugung der Essigsäure durch Oxydation des Alkohols. Es giebt 2 Wege, den Alkohol durch Oxydation in Essigsäure zu verwandeln: entweder man läfst ihn in seinem dampfförmigen Zustande mit Platinmohr und atmosphärischer Luft in Reaction treten, oder man vermischt ihn mit einer grofsen Menge Wassers und einer sehr zur Säuerung geneigten Pflanzenmaterie, und setzt die Flüssigkeit bei einer Temperatur von +25 bis 30° Cels. mit der atmosphärischen Luft in vielfache Berührung.

Die erste Methode der Umwandlung des Alkohols in Essigsäure ist (im August 1821) von *Döbereiner* entdeckt worden (s. dessen Beiträge zur phys. Chemie, Hft. 1. S. 69.). Das dabei zu befolgende Verfahren besteht darin, dafs man in einem grofsen Glaskasten mit dachförmiger Zuspitzung mehrere ganz flache Gefäfse von Glas, Porzellan oder Holz so auf und über einander stellt, dafs sie 3 bis 4, mehrere Zoll hoch von einander und von dem Boden des Kastens entfernt stehende, Reihen bilden, jedes einzelne Gefäfs dann 1 Linie hoch mit schwach befeuchtetem Platinmohr bedeckt, und auf den Boden des Kastens so viel Alkohol, Weingeist

oder Branntwein bringt, als durch den Sauerſtoff der in dem Kaſten enthaltenen Luft oxydirt werden kann (der Sauerſtoff von 1000 Kubikzoll Luft oxydirt 110 Gran abſoluten Alkohol zu 122 Gran reiner Eſſigſäure und 64,5 Gr. Waſſer). Man ſetzt den ganzen Apparat in einen hellen (von der Sonne oder dem Tageslichte beleuchteten) Raum, deſſen Temperatur = + 20 bis 30° Celſ. iſt, und befördert die Verdunſtung der in ihm enthaltenen geiſtigen Flüſſigkeit durch einige in dieſelbe eingehängte Bogen oder Blätter Flieſspapiers. Nach wenigen Minuten beginnt der Proceſs der Oxydation des in Dampf verwandelten Geiſtes, wobei der Platinmohr ſich ſo ſehr erwärmt, daſs die gebildete Eſſigſäure die Dampfform annimmt: ſie verdichtet ſich aber ſchnell an der innern Oberfläche der Glaswände zur tropfbaren Flüſſigkeit, von wo ſie in Streifen auf den Boden des Kaſtens abflieſst. Dieſe Erſcheinungen dauern bei der angegebenen Temperatur, und wenn der Platinmohr fortan dem Einfluſſe des Tageslichtes ausgeſetzt iſt, 6, 8 bis 12 Stunden lang, und dann findet man allen Alkohol in Eſſigſäure verwandelt. Der Platinmohr erleidet bei dieſer Metamorphoſe des Alkohols keine Veränderung, aber die eingeſchloſſene Luft wird dabei vollſtändig desoxydirt, und man muſs daher den Kaſten, wenn der Oxydationsproceſs zu Ende iſt und die dampfförmige Säure ſich abgekühlt und verdichtet hat, einige Zeit öffnen, damit derſelbe mit friſcher Luft erfüllt werde. Hat man einen Glaskaſten von 12 Kubikfuſs Capacität, und befinden ſich in demſelben 6 — 9 Unzen Platinmohr ausgebreitet, ſo kann man jeden Tag mehr als 1 Pfund abſoluten Alkohol (oder 2 Pfund Weingeiſt, oder 3 Pfund Branntwein) in Eſſigſäure verwandeln: nur muſs man den Glaskaſten von Zeit zu Zeit einige Augenblicke öffnen, damit immer friſche Luft eintreten und die desoxydirte Luft entweichen könne. Die Eſſigſäure, welche man auf dieſe Art gewinnt, iſt ſo rein, daſs man ſie unmittelbar zu allen chemiſchen, pharmaceutiſchen und galeniſchen eſſigſauren Präparaten verwenden kann.

Die andere Methode der Oxydation des Alkohols gewährt weder eine reine, noch ſtarke Eſſigſäure, ſondern nur gemeinen Eſſig. Das gewöhnliche Verfahren der Eſſigfabrikanten, welche dieſe Methode befolgen, beſteht darin, daſs man die zu ſäuernde alkoholhaltige Flüſſigkeit (Wein, Bier, Branntweinlutter oder eine

Mischung aus 1 Theil Branntwein und 6 bis 8 Theilen Wasser) durch Zusatz von Essig, sauer gewordener Hefe, Sauerteig oder saurem Brot zur Säuerung geneigt macht (ansäuert) und in leicht bedeckten Gefäsen (steinzeugenen Töpfen oder Fässern), die bis zu $\frac{3}{4}$ ihres Raumes damit angefüllt sind, so lange einer Temperatur von + 25 bis 30° Cels. aussetzt, bis sie einen rein sauren Geruch und Geschmack angenommen hat. Die Säuerung geht auf diese Art nur langsam von Statten und fordert zu ihrer Vollendung einen Zeitraum von 2, 3 bis 4 Wochen. Man kann dieselbe aber beschleunigen, und in 2 bis 3 Tagen fertigen Essig erhalten, wenn man die Flüssigkeit mit der atmosphärischen Luft in vielfache Berührung setzt. Man filtrirt sie zu dem Ende durch einen aus einem Fassdeckel verfertigten hölzernen Seiger, dessen Löcher mit 1 bis 1½ Zoll langen Fäden von recht capillarer Beschaffenheit ausgefüllt sind, damit sie in die kleinsten Tropfen zertheilt werde, und läst sie über in Fässern eingeschlossene buchene Hobelspäne fliesen. Die Fässer sind in ihrer mittleren Hälfte mit Hobelspänen, die mit Essig getränkt sind, gefüllt und an den Seiten mit Löchern versehen, durch welche die zur Oxydation der Flüssigkeit erforderliche Luft einströmt. Im obern Theile eines jeden Fasses ist ein hölzerner Seiger befestigt und dieser mit einigen an beiden Enden offenen Glasröhren versehen, durch welche die entsauerstoffte Luft entweicht. Die Hobelspäne ruhen auf einem durchlöcherten Boden, durch welchen die Flüssigkeit in Tropfen in den untern leeren Theil des Fasses hinabfällt, von wo dieselbe immer wieder abgelassen und auf den Seiger zurückgebracht wird. Man setzt dieses Filtriren der Flüssigkeit so lange fort, bis sie keinen Sauerstoff mehr absorbirt: das Ende des Oxydations-Prozesses wird durch das Sinken der Temperatur des innern Fasraumes und dieses durch das Fallen der Quecksilbersäule eines Thermometers, dessen Kugel in den mittlern Raum des Fasses eingesenkt ist, angezeigt. Der auf diese (zuerst von *Boerhave*, dann von *John Ham* empfohlene und neuerlichst in Deutschland verbesserte) Art bereitete Essig ist zwar reich an Säure, wenn die Flüssigkeit, welche dem Prozesse der Säuerung unterworfen worden, reich an Alkohol war, schmeckt aber matt und muss, wenn er zum häuslichen Gebrauche bestimmt ist, durch Vermischen mit

etwas Branntwein oder Eſſigäther und nachheriges Lagern gefriſcht werden.

Erklärung. In den hier beſchriebenen Prozeſſen der Eſſigſäurebildung treten gleiche Volumina Alkoholdampf und Sauerſtoffgas, d. h. 1 Atom Alkohol und 4 Atome Sauerſtoff zuſammen und bilden mit einander 1 Atom Eſſigſäure ($= C^2H^3O^3$) und 3 Atome Waſſer (denn $C^2H^6O^2 + 4\,O = C^2H^3O^3 + 3\,HO$); es entſtehen daher aus 46 Gewichtstheilen abſoluten Alkohol und 32 Gew. Th. Sauerſtoff 51 Gew. Th. reine (waſſerleere) Eſſigſäure und 27 Gew. Th. Waſſer. Die Bedingung dieſer Oxydation des Alkohols iſt, daſs der Sauerſtoff ſich in einem mechaniſch verdichteten Zuſtande befindet. Der Platinmohr beſitzt die Eigenſchaft, das Sauerſtoffgas zu verdichten, im höchſten Grade, und eignet ſich daher am beſten zur Umwandlung des Alkohols in Eſſigſäure. Auch das Waſſer abſorbirt und verdichtet das Sauerſtoffgas, aber bei weitem nicht in einem ſolchen Grade wie der Platinmohr, und die Säuerung des mit vielem Waſſer verdünnten Alkohols geht darum nur langſam von Statten. Erhält man aber das alkoholhaltige Waſſer in Form eines Staubregens mit der atmoſphäriſchen Luft in Berührung, ſo abſorbirt es aus derſelben beſtändig Sauerſtoffgas, welches dann nach ſeiner Verdichtung an den Alkohol tritt und dieſen ſäuert. Bei dieſer mechaniſchen Condenſation des Sauerſtoffgaſes und bei der nachherigen chemiſchen Verbindung deſſelben mit Alkohol wird, wie überhaupt bei jeder Verdichtung der Materie, Wärme erregt, und die Temperatur der Flüſſigkeit ſteigt daher gleich im Anfange des Oxydationsprozeſſes und erhält ſich während der Dauer deſſelben um viele Grade höher, als die Temperatur der äuſseren Luft iſt.

Reinigung des gemeinen Eſſigs. Der aus Wein, Bier und ähnlichen Flüſſigkeiten bereitete Eſſig enthält, auſser Eſſigſäure und vielem Waſſer, auch andere Säuren und verſchiedene fremdartige Stoffe, wovon er ſich durch Deſtillation befreien läſst. Man unternimmt die Deſtillation in einer kupfernen Blaſe, die mit Helm und Kühlröhre von ganz reinem Zinn oder, noch beſſer, von Silber oder Porzellan verſehen iſt. Man vermengt den zu deſtillirenden Eſſig mit $\frac{1}{12}$ ſeines Gewichtes friſch ausgeglühter, gröblich zerſtoſsener Holzkohle, füllt ihn auf die Blaſe und bringt ihn, nachdem dieſe mit Helm und Kühlröhre dampfdicht verbunden iſt, bei mäſsigem Feuer ins Kochen. Anfangs deſtillirt faſt bloſses Waſſer, welches meiſtens etwas Eſſig- und Sauerſtoffäther aufgelöſt enthält, und dann folgt verdünnte Eſſigſäure, welche ſpäter immer ſtärker erſcheint. Man ſtellt den erſten wäſſerigen Theil des Deſtillats, ungefähr $\frac{1}{4}$ vom Volumen des Eſſigs, bei Seite, und ſetzt hierauf die Deſtillation bei ſehr gelindem Feuer ſo lange fort, als noch farb-

loſer, nicht brenzlicher Eſſig übergeht, welcher dann unter dem Namen: *deſtillirter Eſſig* (*Acetum deſtillatum*) aufbewahrt wird. Der Rückſtand in der Blaſe iſt Kohle, vermengt mit einer ſehr ſauren, dicklichen Flüſſigkeit — *Sapo aceti* genannt —, welche noch ſehr viel ſtarke Eſſigſäure enthält. Um dieſe zu gewinnen, vermengt man den Rückſtand mit dem erſten wäſſerigen Deſtillate des Eſſigs und unterwirft das Ganze aufs Neue der Deſtillation, ſo lange, bis das Uebergehende anfängt, brenzlich zu riechen. Das erſte geiſtig-ätheriſche Deſtillat wird weggenommen, das folgende aber ebenfalls als deſtillirter Eſſig benutzt.

Darſtellung des concentrirten Eſſigs. Ein weit concentrirterer Eſſig, als der deſtillirte iſt, wird erhalten, wenn man 16 Theile trocknes kohlenſäuerliches Kali (gereinigte Potaſche) mit deſtillirtem Eſſig ſättigt (was in einem geräumigen Gefäſse geſchehen muſs, damit die Flüſſigkeit während das durch die Entwickelung von Kohlenſäuregas veranlaſsten ſtarken Schäumens nicht überſteige), die neutrale Flüſſigkeit, welche jetzt eine mit vielem Waſſer verdünnte Auflöſung von eſſigſaurem Kali darſtellt, bei gelindem Feuer bis auf 36 Theile abdampft, dann dieſelbe in einer geräumigen Glasretorte mit 2 Theilen gepulverten Braunſtein und einer Miſchung von 12 Theilen concentrirter Schwefelſäure und 8 Theilen Waſſer in Berührung ſetzt und hierauf das Ganze, nachdem an den Hals der Retorte ein groſser Ballon gefügt worden, entweder über freiem Feuer oder im Sandbade bis zur Trockne deſtillirt. Man gewinnt auf dieſe Art 34 bis 36 Theile einer Eſſigſäure, welche nahe aus $\frac{1}{3}$ oder 1 Atom reiner Säure und $\frac{2}{3}$ oder 12 Atomen Waſſer beſteht. Sollte dieſelbe brenzlich oder nach ſchwefeliger Säure riechen, ſo muſs ſie über $\frac{1}{30}$ ihres Gewichts höchſt fein geriebenen Braunſteins rectificirt werden. Das Deſtillat wird unter dem Namen *concentrirter Eſſig* (*Acetum concentratum*) in gut verſchloſſenen Glasflaſchen aufbewahrt.

Man kann den concentrirten Eſſig auch aus dem Bleizucker durch Deſtillation deſſelben mit Schwefelſäure darſtellen, wobei man nach *Bucholz* d. j. (ſ. *Brandes* Archiv. Bd. 12. S. 342.) auf folgende Art verfährt: 96 Unzen Bleizucker werden genau mit

12 Unzen Glauberſalz und 3 Unzen gepulvertem Braunſtein gemengt: dieſes Gemeng wird in eine Retorte (am beſten in eine Tubulatretorte durch den Tubulus) gegeben, die ſo geräumig iſt, daſs ſie davon nur bis zu $\frac{2}{3}$ angefüllt wird, und mit 28 Unzen concentrirter Schwefelſäure von 1,84 bis 1,85 ſpec. Gewicht, die vorher mit 34 Unzen Waſſer verdünnt worden iſt, übergoſſen. Man ſpült hierauf den Retortenhals noch mit 4 Unzen deſtillirten Waſſers nach, fügt an denſelben mittelſt naſſer Blaſe einen geräumigen Ballon, ſtellt die Retorte in ein Sandbad oder in einen, auf einem Windofen ruhenden, Drahtkorb, digerirt den Inhalt derſelben, unter öfterm Umſchütteln, 1 bis 2 Tage bei gelinder Wärme, und deſtillirt hierauf bei ſchwachem Kohlenfeuer, bis die Maſſe trocken erſcheint, verſtärkt dann das Feuer und ſetzt die Deſtillation ſo lange fort, als noch etwas übergeht. Man erhält ſo im Ganzen 90 Unzen concentrirten Eſſig von 1,045 ſpec. Gew., welcher nach *Bucholz's* Verſicherung frei von Schwefelſäure, ſchwefeliger Säure und Bleioxyd iſt, wenn man eine Schwefelſäure, die frei von ſchwefeliger Säure war, angewendet hat und nichts von dem Gemenge im Retortenhalſe hängen geblieben iſt. Das Deſtillat muſs aber demungeachtet ſtreng auf ſeine Reinheit geprüft werden, ehe man es zum arzneilichen Gebrauche kommen läſst. Das Glauberſalz hat den Nutzen, daſs es die überſchüſſige Schwefelſäure bindet, wenn dieſe vorhanden iſt, und daſs ſich der in der Retorte zurückbleibende Klumpen leichter mit Waſſer aufweichen und herausſpülen läſst. — Deſtillirt man die Eſſigſäure im Sandbade, ſo iſt es zweckmäſsig, den obern Theil der Retorte mit einem Hut von Pappe, der aber die Retorte ſelbſt nicht berühren darf, zu bedecken: die Retorte wird dadurch vor Abkühlung durch die äuſsere Luft geſchützt und die Deſtillation beſchleunigt. Man kann zu dieſer Operation, um jede durch Aufſpritzen der kochenden Maſſe mögliche Verunreinigung des Deſtillats mit Bleioxyd u. ſ. w. entfernt zu halten, ſtatt der Retorte, einen mit einem Helm verſehenen Glaskolben, deſſen Hals 1 bis $1\frac{1}{2}$ Fuſs hoch und mit einem Mantel von Pappe umgeben iſt, anwenden.

Man erhält den (aus ungefähr 1 Atom Eſſigſäure und 12 Atomen Waſſer beſtehenden) concen-

trirten Essig auch, wovon man durch Kohle entfuselten Branntwein, welcher 36 bis 38 Procent, dem Gewichte nach, Alkohol enthält, auf die oben S. 444 ff. angegebene Art mit Hülfe von Platinmohr oxydirt. *Döbereiner* bedient sich dazu im Kleinen eines flachen Glasgefäfses, in welchem mehrere mit Platinmohr gefüllte flache Uhrgläser einige Zoll hoch über einander aufgestellt sind, und bedeckt das Ganze, wenn in das Gefäfs der zu säuernde Branntwein gebracht worden, mit einer tubulirten Glasglocke, welche so weit wie das untere Gefäfs und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Fufs hoch ist; die Tubulatur der Glocke bleibt offen, damit ein beständiger Luftwechsel Statt finde; sie kann durch eine aufgesetzte Glasröhre, von gleicher Weite, verlängert werden, wodurch das Verdunsten der Essigsäure verhindert wird. Man begünstigt das Verdampfen des Branntweins durch ein in denselben gehängtes breites Blatt Fliefspapier, und die Oxydation des Branntweindampfes dadurch, dafs man die ganze Vorrichtung in den hellsten Raum eines Zimmers stellt, wo man sie so lange stehen läfst, bis der Branntwein ganz in Essig verwandelt ist. Diese Verwandlung geht um so schneller von Statten, je kleiner die Menge des Branntweins ist, welchen man auf einmal dem Oxydationsprozefs unterwirft.

Darstellung der Essigsäure. Die Essigsäure kann nicht rein, sondern nur in Verbindung mit Wasser, welches zu ihrem isolirten Bestehen durchaus erforderlich ist, dargestellt werden; enthält sie von diesem nicht mehr als 1 Atom, so betrachtet man sie als im höchsten Grade concentrirt, und nennt sie dann *concentrirteste Essigsäure*, *Radicalessig* oder *Eisessig* (*Acidum aceticum concentratissimum*, *Acidum aceti crystallisabile*, *Acetum glaciale*). Man erhält sie in diesem Zustande der höchsten Concentration, wenn man 1 Atom irgend eines völlig wasserfreien essigsauren Salzes mit 1 Atom concentrirter Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewichte oder, nach *Lowitz*, mit 2 Atomen saurem schwefelsauren Kali (welche 1 Atom Wasser enthalten) destillirt. Nach *Lowitz's* Vorschrift vermengt man 3 Th. essigsaures Natron, das völlig ausgetrocknet (entwässert) und zu einem feinen Pulver zerrieben worden ist, sehr genau mit 8 bis 9 Theilen des zuvor wohlgetrockneten und

ebenfalls fein zerriebenen ſauren ſchwefelſauren Kalis, ſchüttet das Gemeng in eine, mit einer trockenen Vorlage verſehene, Glasretorte und deſtillirt es bei gelinder Wärme im Sandbade. Die Eſſigſäure geht, ſelbſt bei ſchwachem Feuer, ſehr geſchwind über und man erhält beinahe 2 Theile der concentrirteſten Säure, welche in luftdichtverſchloſſenen Gläſern aufbewahrt wird. Der geringern Koſten wegen wendet man jetzt zur Bereitung der concentrirten Eſſigſäure am vortheilhafteſten das völlig waſſerleere eſſigſaure Bleioxyd an und treibt aus dieſem die Säure entweder durch ſaures ſchwefelſaures Kali, oder durch concentrirte Schwefelſäure aus, wobei man, im letzten Falle, auf folgende Art verfährt: Man giebt das waſſerleere Bleiſalz in eine Tubulatretorte, übergieſst es mit $\frac{3}{10}$ ſeines Gewichtes concentrirter Schwefelſäure von 1,85 ſpec. Gewicht und ſchüttelt oder rührt die Maſſe mit dem abgerundeten Ende eines Glasſtabes gut um, damit das Salz und die Säure auf allen Punkten mit einander in Berührung kommen. Die Retorte muſs vorher an eine trockne Vorlage gepaſst und die Fugen mit naſſer Blaſe verbunden werden, dieſe auch wieder trocken ſeyn, ehe man Salz und Säure hineinbringt. Man ſtellt dann die Retorte in ein Sandbad, bedeckt den obern hervorſtehenden Theil ihrer Kugel mit einem Hute von Pappe, jedoch ſo, daſs dieſer das Glas nicht berührt, und erhöht hierauf die Temperatur des Sandbades durch untergelegte brennende Kohlen bis zu dem Grade, bei welchem die Säure theils in Dampfgeſtalt, theils in einzelnen, nicht zu ſchnell auf einander folgenden Tropfen, übergeht. Dieſen Grad der Temperatur erhält man gleichförmig ſo lange, bis nichts mehr deſtillirt. Das Deſtillat enthält immer etwas ſchwefelige Säure und muſs über ungefähr $\frac{1}{18}$ ſeines Gewichts gepulverten Braunſtein umdeſtillirt werden. Man erhält auf dieſe Art aus 20 Theilen waſſerleerem Bleiſalz nahe 7 Theile der concentrirteſten Eſſigſäure. — Daſſelbe Reſultat geht hervor, wenn man das entwäſſerte Bleiſalz mit dem Doppelten ſeines Gewichtes fein zerriebenem ſauren ſchwefelſauren Kali innigſt vermengt und das Gemeng bei gelindem Feuer deſtillirt.

Eine mit 3 Atomen Waſſer verbundene Eſſigſäure wird erhalten, wenn man 1 Th. kryſtalliſirtes eſſigſaures Bleioxyd (Bleizucker) mit 2 Th. ſaurem ſchwe-

felſauren Kali (welches durch Schmelzen von allem Waſſer befreit worden) deſtillirt, oder wenn man den mit atmoſphäriſcher Luft vermiſchten Dampf vom abſoluten Alkohol mit Platinmohr in Berührung treten läſst.

Die Herren Verf. der neuen preuſs. Pharmacopöe geben zur Darſtellung der officinellen Eſſigſäure eine Vorſchrift, nach welcher dieſelbe mit 7 Atomen Waſſer vermiſcht erhalten wird. Sie ſchreiben nämlich vor, 64 Th. rohes zu Pulver zerriebenes eſſigſaures Bleioxyd (Bleizucker) mit einer Miſchung aus 18 Th. concentrirter Schwefelſäure und 9 Th. Waſſer aus einer Retorte im Sandbade bis zur Trockne zu deſtilliren und das Deſtillat, wenn es durch brenzliche oder durch ſchwefelige Säure verunreinigt iſt, über 2 Th. aufs feinſte zerriebenen Braunſteins, oder, wenn es Schwefelſäure enthält, über 1 Th. eſſigſauren Kalis, und, wenn es bleihaltig iſt, für ſich zu rectificiren. Man gewinnt auf dieſe Art eine Säure, welche ganz rein und genau von der Stärke derjenigen Eſſigſäure iſt, welche durch Deſtillation von 1 Atom des kryſtalliſirten (mit 6 Atomen Kryſtallwaſſer begabten) eſſigſauren Natrons mit 1 Atom concentrirter Schwefelſänre erhalten wird. Wir ſind jedoch, aus theoretiſchen Gründen, geneigt, einer Säure, welche aus 1 Atom Eſſigſäure und 6 Atomen Waſſer beſteht, den Vorzug zu geben, und empfehlen, um dieſe zu gewinnen, 1 Atom (= 190 Gew. Th.) kryſtalliſirtes Bleioxyd mit 1 Atom (= 49 bis 50 Gew. Th.) concentrirter Schwefelſäure und 2 Atomen (= 18 Gew. Th.) Waſſer zu deſtilliren, und das Deſtillat, wenn es unrein iſt, auf die vorgeſchriebene Art zu rectificiren. Eine Miſchung von 105 Theilen dieſer Säure und 54 Theilen Waſſer bildet oder ſubſtituirt den concentrirten Eſſig.

Erklärung. Wenn roher Eſſig bis zum Sieden erhitzt wird, ſo verwandeln ſich erſt die flüchtigſten Beſtandtheile deſſelben, Eſſigäther, Sauerſtoffäther, Alkohol und Waſſer, in Dampf und deſtilliren über, dann folgt mit vielem Waſſer verdünnte Eſſigſäure, welche nicht ganz ſo flüchtig wie das Waſſer iſt, und die nicht flüchtigen organiſchen Stoffe bleiben (noch mit vieler concentrirter Eſſigſäure vermiſcht) zurück. Ein Zuſatz von Kohle verhindert das Brenzlichwerden des Rückſtandes, wenn dieſer faſt bis zur Trockne abdeſtillirt wird, um alle in ihm enthaltene Eſſigſäure zu verflüchtigen. Beim Neutraliſiren des deſtillirten Eſſigs mit Kali, oder einem andern baſiſchen Oxyde, wird

die Säure des Essigs gebunden, das Wasser desselben aber durch nachheriges Verdunsten der neutralen Flüssigkeit entfernt. Kommt das Evaporat mit einer starken Säure in Berührung, so tritt diese, wegen grösserer Affinität, an das Kali, und die Essigsäure wird wieder frei, welche, da sie flüchtig ist, durch Destillation von dem neugebildeten Kalisalz getrennt werden kann, wobei sie sich jedoch mit dem noch vorhandenen Wasser vermischt und mit diesem als wässerige Säure destillirt. Läfst man auf ein wasserleeres essigsaures Salz z. B. auf entwässertes essigsaures Bleioxyd concentrirte Schwefelsäure einwirken, so entsteht ein schwefelsaures Salz und Essigsäurehydrat, welches unzersetzt überdestillirt ($PbO + \overline{A}) + (SO^3 + HO) = (PbO + SO^3) + (\overline{A} + HO)$. Das saure schwefelsaure Kali verhält sich wie die concentrirteste Schwefelsäure, zersetzt aber auch einen Theil der Essigsäure, wenn es im wasserleeren Zustande auf ein wasserfreies Essigsalz wirkt.

Eigenschaften. Die concentrirteste Essigsäure ist eine farblose Flüssigkeit von beissendem scharf sauren Geschmack und einem eigenthümlichen stechendsauren, angenehmen und erquickenden Geruch. Sie erstarrt bei + 4° bis 5° Cels. zu einer aus Blättern bestehenden krystallischen Masse und verwandelt sich in hoher Temperatur, leichter als Wasser, in Dampf, welcher brennbar ist und sich schnell, ohne grosse Wärmeentwicklung, zur tropfbaren Flüssigkeit condensirt. Ihr spec. Gewicht ist = 1,063. Sie mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnisse und zwar mit Verdichtung und Wärmeentwicklung, wenn ihr von diesem nicht mehr, als 2 Atome gereicht werden, wodurch sie das gröfste spec. Gewicht, nämlich das von 1,079 erhält. Wird noch mehr Wasser zugesetzt, so dient dieses als Lösungsmittel blos zur Verdünnung der Säure und vermindert daher das spec. Gew. derselben. So ist z. B. das spec. Gew. der nach der preufs. Pharmacopöe bereiteten Essigsäure, welche ungefähr 7 Atome Wasser enthält, nur 1,065 und das des nach demselben pharmaceutischen Gesetzbuche dargestellten Essigs, worin mit 1 Atom Säure 12 Atome Wasser vermischt sind, = 1,045. Die mit mehr als 1 Atom Wasser verbundene Essigsäure ist minder flüchtig, als das Wasser, und nicht krystallisirbar. Die elementare Zusammensetzung der reinen (wasserleeren) Essigsäure wird durch die Formel $C^2H^3O^3$ und das Atomengewicht derselben durch die Zahl 61 vorgestellt: das ihr von *Berzelius* gegebene Zeichen ist $\overline{A}$. Die concentrirteste Essigsäure, welche 1 Atom Wasser

enthält, wird daher durch die Formel $\overline{A} + Aq$ und die Zahl 60 repräſentirt: für die dichteſte (mit 3 Atomen Waſſer begabte) Säure iſt die Formel $\overline{A} + 3Aq$ und die Zahl = 78.

Prüfung. Der zum pharmaceutiſchen oder mediciniſchen Gebrauch beſtimmte rohe Eſſig ſoll ſo viel Eſſigſäure enthalten, daſs 16 Theile deſſelben 1 Theil trocknes kohlenſäuerliches Kali neutraliſiren. Er wird zuweilen mit Mineralſäuren und ſcharfen Pflanzenſtoffen verfälſcht. Ein ſolcher Eſſig ſtumpft die Zähne und beſitzt, beſonders wenn er zuvor mit einem Alkali geſättigt und durch Verdampfen concentrirt worden, einen ſcharfen brennenden Geſchmack. Schwefelſäure entdeckt man vermittelſt der Auflöſung eines Barytſalzes, womit ein in Salzſäure unauflöslicher Niederſchlag gebildet wird; Salzſäure durch ſalpeterſaures Silberoxyd, womit ein in Salpeterſäure unauflöslicher Niederſchlag entſteht, und Salpeterſäure durch einige Tropfen ſchwefelſaure Indigauflöſung, welche dadurch ihre blaue Farbe verliert und gelb wird, oder durch Vermiſchen mit concentrirter Schwefelſäure und etwas Kupferfeile, wodurch die Salpeterſäure in Salpetergas verwandelt wird, welches ſich durch die Bildung rother Dämpfe zu erkennen giebt. Iſt der Eſſig mit Eiſen oder Kupfer verunreinigt, ſo wird er von Eiſenkyankalium im erſten Falle blau und im zweiten Falle braunroth gefärbt und gefällt.

Der deſtillirte Eſſig muſs völlig klar und farblos ſeyn und darf von Hydrothionwaſſer weder gefärbt, noch gefällt werden. 24 Theile deſſelben ſollen 1 Th. trocknes kohlenſäuerliches Kali neutraliſiren. Den concentrirten Eſſig und die Eſſigſäure hat man bei einer Unterſuchung mit eſſigſaurer Baria auf Schwefelſäure, mit ſalpeterſaurem Silberoxyd auf Salzſäure und mit Hydrothionwaſſer auf Blei zu prüfen. Salzige Stoffe werden durch Verdampfen der Säure entdeckt.

Anwendung. Die concentrirteſte Eſſigſäure wird theils in reinem, theils in mit ätheriſchem Oele gewürzten Zuſtande, blos als Riechmittel gegen anſteckende Seuchen und bei Ohnmachten benutzt. Das im Handel vorkommende eſſigſaure Riechſalz (von *Cadet de Vaux*) iſt klein kryſtalliſches ſchwefelſaures Kali, welches mit concentrirteſter Eſſigſäure befeuchtet iſt und in kleinen geſchliffenen Gläſern aufbewahrt wird. Der concentrirte Eſſig wird zur Darſtellung eſſigſaurer Salze und, im verdünnten Zuſtande, als Arzneimittel angewendet. — Ein ſehr angenehmes eſſigſaures Riechmittel erhält man durch Oxydation des Cölniſchen Waſſers in *Doebereiner's* Eſſigbildungs-Apparat mit Platinmohr.

Brenzlicher Eſſiggeiſt (Spiritus pyro-aceticus). Die meiſten eſſigſauren Salze liefern bei der trocknen Deſtillation, neben brenzlicher Säure, brenzlichem Oele, Kohlenwaſſerſtoffgas (CH^4) u. ſ. w., eine ſehr flüchtige, brennbare Flüſſigkeit, welche von der Säure durch Sättigung derſelben mit einem Alkali und nachherige Deſtillation getrennt werden kann. Sie iſt im reinen und entwäſſerten Zuſtande farblos,

riecht durchdringend ätherisch, pfeffermünzartig, schmeckt gewürzhaft, kampherartig, hintennach süfslich, siedet bei + 59° Cels., mischt sich mit Wasser und Weingeist und bildet mit Chlor und Salzsäure ätherartige Verbindungen. Das spec. Gewicht dieser Flüssigkeit, welche den Namen: *brenzlicher Essiggeist*, erhalten hat, soll 0,75 bis 0,82 und die elementare Zusammensetzung derselben = $C^2O^2H^4$ seyn. Ist nicht officinell, wird aber bei der Darstellung der concentrirten Essigsäure durch trockne Destillation des essigsauren Kupferoxyds als Nebenprodukt erhalten.

Holzessigsäure und deren Reinigung. Wenn irgend eine Art von Holz dem Verkohlungs-Prozefs (der trocknen Destillation) unterworfen wird, so erhält man, aufser verschiedenen Gasarten, brandharzigem Brandöl und Kohle, als Nebenprodukt eine grofse Menge einer sauren Flüssigkeit, welche *Holzsäure* oder *Holzessig* (*Acidum pyro-lignosum*) genannt wird. Diese saure Flüssigkeit besteht aus Wasser, Holzessiggeist (*Spiritus pyro-lignosus*), viel Essigsäure, Brandöl (*Pyrelain*), Brandharz (*Pyrretin*) und Brandmoder (*Pyrulmin*), besitzt daher einen brenzlichsauren Geruch und Geschmack und eine dunkelbraune Farbe. Wird sie der Destillation unterworfen, so geht zuerst Holzgeist (eine dem Alkohol analoge Materie) und dann wässerige Essigsäure über, welche eine geringe Menge Brandharz und sehr viel Brandöl aufgelöst enthält: der Rückstand besteht aus essigsäurehaltigem Brandmoder und Brandharz. Die umdestillirte Säure hat eine gelbe Farbe, einen starken und unangenehmen Geruch nach Brandöl und destillirtem Essig und schmeckt zugleich höchst widrig, sauer und räucherig. Sie ist officinell und führt den Namen *rectificirte Holzessigsäure* (*Acidum pyro-lignosum rectificatum*). Man stellt sie nach Vorschrift der preufs. Pharmacopöe auf die Art dar, dafs man rohe Holzsäure in einer mit einer Vorlage versehenen gläsernen Retorte bei gelindem Feuer so lange destillirt, bis drei Viertel der Flüssigkeit übergegangen sind. Das Destillat wird unter obigem Namen in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt. *Erklärung* s. S. 18.

Der Holzessig kann nicht durch wiederholte Destillation gereinigt oder verbessert werden, weil die in ihm enthaltene Verbindung der Essigsäure mit Brandöl flüchtig ist. Digerirt man ihn aber mit $\frac{1}{300}$ seines Gewichts Braunstein und eben so viel Vitriolöl, so wird das Brandöl oxydirt und in Brandharz

umgewandelt, und man erhält nachher durch Destillation der Flüssigkeit, und bei einem Zusatze von recht poröser thierischer Kohle, einen völlig farblosen und reinen Essig. Auf eine wohlfeilere Art reinigt man den Holzessig in Frankreich: man sättigt ihn nämlich mit Kalkhydrat, das mit Wasser zu Brei angerührt ist, wodurch brenzessigsaurer Kalk und eine schweraufösliche braune Verbindung von Kalk mit viel Brandharz gebildet wird. Die Flüssigkeit, welche den essigsauren Kalk gelöst enthält, wird, wenn sie sich geklärt hat, von dem kalkigen Bodensatze abgelassen und darauf mit schwefelsaurem Natron, das in der kleinsten Menge Wassers aufgelöst ist, versetzt, so lange als sich noch schwefelsaurer Kalk bildet und abscheidet. Nachdem dieser sich abgesetzt hat, wird die klare Flüssigkeit, welche jetzt eine Auflösung von brenzessigsaurem Natron darstellt, abgelassen, der Niederschlag 1 oder 2 mal mit wenig Wasser ausgespült und ausgepresst, und darauf die sämmtliche Flüssigkeit in flachen Pfannen bis zur Trockne abgedampft. Während des Abdampfens scheidet sich beständig Brandharz in Menge auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, welches sorgfältig abgeschöpft werden muss. Das trockne Salz wird dann in gusseisernen Gefässen, unter beständigem Umrühren, bis zur angehenden Verkohlung (oder, nach Andern, bis es schmilzt und ruhig wie Oel fliesst) erhitzt, wobei jeder brenzliche Stoff zerstört, die Essigsäure aber unverändert erhalten wird. Die kohlige (oder geschmolzene) Masse wird hierauf mit heissem Wasser ausgelaugt, und die Lauge, welche jetzt bloss essigsaures Natron enthält, zur Krystallisation befördert. Aus dem (durch wiederholtes Abdampfen und Krystallisiren der Lauge) gewonnenen krystallisirten essigsauren Natron wird nun die Essigsäure durch concentrirte Schwefelsäure abgeschieden. Man vermischt zu dem Ende 100 Theile des krystallisirten Salzes in einer kupfernen Destillirblase nach und nach mit 36 Theilen Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewichte und destillirt das Gemisch, mit Anwendung eines gewöhnlichen Kühlapparats von Zinn oder Silber, bis zur Trockne. Man erhält 76 Th. Essigsäure von 1,063 spec. Gewicht. Wenn dieselbe in ihrem mit vielem Wasser verdünnten Zustande noch schwachbrenzlich riecht oder schmeckt, so wird sie mit ein wenig gereinigter thierischer Kohle

in Berührung geſetzt und von dieſer nach einiger Zeit wieder abgegoſſen.

Anwendung. Der rectificirte Holzeſſig wird in der Medicin als ein fäulniſswidriges Mittel äuſserlich gebraucht, und in der Technik in ſehr groſser Menge zur Bereitung brenzeſſigſaurer Salze Behufs der Färbereien, des Bleizuckers u. ſ. w. angewendet. Die gereinigte, von allem Brandöl u. ſ. w. befreite Holzeſſigſäure wird wie die durch Gährung oder Oxydation des Alkohols gewonnene Eſſigſäure benutzt. Iſt ſie zum ökonomiſchen Gebrauche beſtimmt, ſo wird ſie mit Waſſer verdünnt und mit etwas Wein vermiſcht, oder mit Eſtragon (*Artemiſia Dracunculus*) gewürzt.

Nach *Stoltze* (ſ. deſſen Anleitung zur Reinigung des Holzeſſigs u. ſ. w. Halle und Berlin 1820) geben Birken-, Buchen- und Eichenholz die meiſte und ſtärkſte, Nadelhölzer aber die wenigſte und ſchwächſte Holzſäure.

V. Aepfelſäure. *Acidum malicum.*

Synonyme. Spierſäure, Vogelbeerſäure (*Acidum ſorbicum*).

Geſchichte und *Vorkommen.* Dieſe Säure iſt von *Scheele* im J. 1785 entdeckt worden. Die erſte Nachricht darüber findet ſich in *Crell's* chem. Annal. 1785. Bd. 2. S. 291. *Scheele* fand ſie 1) mit der Citronſäure vermiſcht in dem Safte der Stachelbeeren (*Ribes groſſularia*), der Johannisbeeren (*Ribes rubrum et nigrum*), der Heidelbeeren (*Vaccinium Myrtillus*), der Faulbeeren (*Crataegos Aria*), der Kirſchen, der Erdbeeren, der Brombeeren und der Himbeeren, und 2) unvermiſcht in dem Safte der unreifen Aepfel, der Berberisbeeren (*Berberis vulgaris*), der Pflaumen (*Prunus domeſtica*), der Schlehen (*Prunus ſpinoſa*), der Fliederbeeren (*Sambucus nigra*) und der Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*). Später fand man die Aepfelſäure theils frei, theils an baſiſche Oxyde gebunden, in den meiſten der unterſuchten Pflanzenkörper, am häufigſten in Verbindung mit Kalk in dem Safte des Hauslauchs (*Sempervivum Tectorum*), der verſchiedenen Arten des Sedum (*Sedum album, acre, Telephium*), der *Craſſula* und des *Meſembryanthemum*, in der Zehrwurzel (*Arum maculatum*) u. ſ. w., und endlich vermiſcht mit Ameiſenſäure in dem Safte der Ameiſen (und vielleicht auch des Hauslauchs, weil derſelbe, nach *Braconnot's* Erfahrung, beim Erhitzen mit Silberoxyd, Kohlenſäuregas ausgiebt, und dieſes reducirt). Rein und kryſtalliſch wurde die Aepfelſäure zuerſt (im J. 1815) von *Donovan* (ſ. *Annal. de Chim. et de Phys. T.* 1. *p.* 281.) aus dem Safte der Vogelbeeren dargeſtellt. *Liebig* (ſ. *Poggendorff's* Annal. Bd. 18. S. 357 ff.) unterſuchte am genaueſten ihre elementare Zuſammenſetzung und Sättigungscapacität.

Darſtellung. Es giebt verſchiedene Methoden, die Aepfelſäure rein darzuſtellen: die einfachſte derſelben iſt von *A. Vogel* in *Gilbert's* Annalen Bd. 61.

S. 230. beschrieben, nach welcher auf folgende Art operirt wird. Der durch Kochen geklärte und filtrirte Saft von Vogelbeeren, sauren Aepfeln, Berberisbeeren, Hauslauch u. s. w. wird mit einer Auflösung von Bleizucker vermischt, so lange als Trübung entsteht. Der Niederschlag, welcher grossentheils aus äpfelsaurem Bleioxyd besteht, wird von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Der Niederschlag wird alsdann fein zerrieben und nach und nach, in kleinen Portionen, in 12 Theile kochendes destillirtes Wasser getragen, wodurch das äpfelsaure Bleioxyd aufgelöst wird, während die übrigen Bleisalze unaufgelöst zurückbleiben. Die Auflösung wird hierauf kochendheiss filtrirt und an einen kühlen Ort gestellt, wo dann, beim Erkalten derselben, reines äpfelsaures Bleioxyd in weissen glänzenden Schuppen und Säulen krystallisirt. Erscheinen die Krystalle noch farbig, so müssen sie umkrystallisirt und deshalb noch einmal in kochendheissem Wasser aufgelöst werden, wobei man in Acht zu nehmen hat, dass man nicht zu viel Salz auf einmal in das kochende Wasser bringt, weil das ungelöste Salz sonst auf dem Boden des Gefässes zu einer harzartigen Masse schmilzt, die sich fest ansetzt und bei verstärkter Hitze leicht braun wird. Sollte jedoch bei aller Vorsicht ein Theil des Salzes geschmolzen seyn, so muss man es erkalten lassen, nach dem Erkalten zerreiben und aufs Neue in kochendes Wasser tragen, damit es vollständig aufgelöst werde. Das erhaltene äpfelsaure Bleioxyd wird nachher zu einem feinen Pulver zerrieben und mit Wasser gemengt, in welches man, unter beständigem Umrühren, einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, so lange, bis alles Bleisalz zersetzt ist. Das Bleioxyd wird dadurch in Schwefelblei verwandelt, die Aepfelsäure aber in Freiheit gesetzt und in dem vorhandenen Wasser aufgelöst, von welchem dieselbe durch Abdampfen bei gelinder Wärme befreit wird. Das Präparat ist ein gelblicher (oft auch ganz farbloser) Syrup, welcher nach einiger Zeit krystallisirt.

Nach *Gay-Lussac* (s. *Schweigger's* Journ. für Chem. u. Phys. Bd. 21. S. 216.) besteht der aus dem Safte des Hauslauchs durch einen Ueberschuss von essigsaurem Bleioxyd gefällte Niederschlag aus Aepfel-

säure, Bleioxyd und Kalk, und die aus demselben educirte Aepfelsäure enthält äpfelsauren Kalk, von welchem sie, wenn sie bis zur Consistenz eines Syrups verdunstet worden, durch Behandlung mit Alkohol, welcher die Aepfelsäure auflöst und den äpfelsauren Kalk in Gestalt von Flocken zurückläfst, befreit werden kann. Die Auflösung wird filtrirt und der Alkohol durch Destillation aus dem Wasserbade verflüchtigt. *Thenard* schlägt vor, den Kalk durch Oxalsäure auszuscheiden.

Erklärung. Die Aepfelsäure und jedes äpfelsaure Alkali zersetzt das essigsaure Bleioxyd und bildet damit äpfelsaures Bleioxyd, welches nicht in kaltem, wohl aber in kochendem Wasser auflöslich ist und daher durch Kochen mit Wasser von den unauflöslichen Bleisalzen, wie z. B. von dem weinsteinsauren, citronensauren und phosphorsauren Bleioxyd getrennt und aus der Auflösung durch Abkühlen derselben krystallisch dargestellt werden kann. Die Scheidung der Aepfelsäure ($\overline{M}$) aus dem Bleisalze ($PbO + \overline{M}$) durch Schwefelwasserstoff wird durch die Formel: $(PbO + \overline{M}) + HS = PbS + HO + \overline{M}$ erklärt.

Eigenschaften. Die Aepfelsäure krystallisirt, jedoch nur langsam, in farblosen, kugelförmig zusammengehäuften, 6seitigen Säulchen, die bei gelinder Wärme schmelzen und bei der trocknen Destillation zersetzt werden, wobei 2 Arten brenzlicher Aepfelsäure entstehen, die in weifsen Nebeln übergehen und sich theils zu weifsen Nadeln, theils zu einer sauren Flüssigkeit verdichten. Sie ist geruchlos und schmeckt stark, aber angenehm, sauer. An feuchter Luft zerfliefst sie, löst sich daher in jedem Verhältnifs im Wasser (und auch im Weingeist) auf. Ihre Zusammensetzung und Sättigungscapacität wird nach *Liebig* durch die Formel C^2HO^4 und die Zahl 57 ausgedrückt.

Der Hauptcharakter der Aepfelsäure, worin sie sich von andern krystallisirbaren Pflanzensäuren unterscheidet, besteht darin, dafs sie mit Kalk ein in Wasser leichtlösliches, von Alkohol gefällt werdendes, in weifsen Körnern krystallisirendes Salz, und mit dem Bleioxyd eine nicht in kaltem, sondern nur in kochendem Wasser auflösliche, in silberglänzenden Schuppen u. s. w. krystallisirende und in hoher Temperatur leicht schmelzbare Verbindung bildet. Aufserdem vereinigt sie sich mit dem Silberoxyd zu einem blendendweifsen, körnigen Salze, welches in hoher Tem-

peratur leicht zerſetzt wird und dabei in Kohlenoxyd, Waſſer und metalliſches Silber zerfällt, weil $AgO + C^2HO^4 = HO + 2CO^2 + Ag$.

Anwendung. Die reine Aepfelſäure iſt nicht officinell, doch werden mehrere Säfte, welche dieſelbe enthalten, und auch einige ihrer Verbindungen mit baſiſchen Oxyden (mit Kalk und Eiſenoxydul) als Arzneimittel angewendet. *Selle* (ſ. *Hermbſtädt* in Berl. Jahrb. 1802) heilte 2 hektiſche Perſonen, nachdem alle übrige Mittel vergebens angewendet worden waren, blos durch den fortgeſetzten Gebrauch einer Auflöſung des äpfelſauren Kalks.

Nachtrag. Wenn man die äpfelſauren Frucht- und Beerenſäfte mit thieriſcher Kohle digerirt, ſo werden ſie ganz farblos, und geben nachher bei Behandlung mit Bleizucker reines farbloſes äpfelſaures Bleioxyd.

VI. Citronenſäure. *Acidum citricum.*

Vorkommen. Dieſe im J. 1784 von *Scheele* entdeckte Säure findet ſich, mit wenig Aepfelſäure vermiſcht, im Safte der Citronen und Pomeranzen, der Ahlkirſchen (*Prunus Padus*) und der Preiſselbeeren (*Vaccinium Vitis idea*), und, mit mehr Aepfelſäure vermiſcht, in dem Safte der Stachel- und Johannisbeeren, der Sauerkirſchen u. ſ. w.

Darſtellung. Man erhält die Citronenſäure am leichteſten und in der gröſsten Menge aus dem Citronenſaft. Dieſer wird zuvor mit Eiweiſs geklärt und filtrirt, dann in einem Gefäſse von Zinn oder Porzellan bis zum Sieden erhitzt und nach und nach mit fein zerriebener Kreide vermengt, ſo lange als noch ein Aufſchäumen oder Aufbrauſen Statt findet. Der dadurch gebildete weiſse pulverige Niederſchlag iſt citronenſaurer Kalk; derſelbe wird zu wiederholten Malen mit heiſsem Waſſer ausgewaſchen, bis dieſes völlig ungefärbt abläuft, dann getrocknet und hierauf mit der erforderlichen Menge verdünnter Schwefelſäure zerſetzt. In England, wo die Citronenſäure im Groſsen dargeſtellt wird, nimmt man nach *Parkes* (ſ. deſſen *Chemical. Eſſays V. III. p.* 1 — 118.) auf 10 Pfund mit Citronenſaft geſättigter Kreide, 9 Pfund Schwefelſäure, von 1,845 ſpec. Gewicht, welche mit 56 Pfund Waſſer verdünnt wird. Der citronenſaure Kalk wird mit der Schwefelſäure, ohne Beihülfe äuſserer Wärme, unter öfterm Umrühren 24 bis 48 Stunden lang macerirt, worauf die ſaure Flüſſigkeit abfiltrirt und der zurückbleibende ſchwefelſaure Kalk mit kaltem Waſſer ausgewaſchen wird. Das ſämmtliche

faure Filtrat wird über freiem Feuer (in einem Bleikeſſel) bis zu 1,13 ſpec. Gewicht eingekocht, dann in kleine und flache Keſſel ausgegoſſen und im Waſſerbade bis zur Conſiſtenz eines dünnen Syrups abgedampft. Hierbei giebt man genau auf den Augenblick Acht, wo ſich ein Salzhäutchen auf der Oberfläche zu bilden anfängt; ſo wie dieſes erſcheint, nimmt man den Keſſel aus dem Waſſerbade, und ſtellt ihn zum Abkühlen bei Seite, wo dann nach 4 Tagen die Kryſtalliſation der Citronenſäure erfolgt iſt. Verſäumt man, den Keſſel beim Erſcheinen des Salzhäutchens ſogleich herauszunehmen, ſo geſchieht es oft, daſs die Säure in weniger als ½ Stunde zu einer kohlenſchwarzen Maſſe zuſammenbäckt. Die erhaltenen Kryſtalle ſind gelb, und müſſen entweder 3 bis 4 mal umkryſtalliſirt, oder im aufgelöſten Zuſtande mit etwas thieriſcher Kohle behandelt werden, um ſie völlig farblos zu erhalten. Die von den Kryſtallen abgegoſſene Mutterlauge iſt ſchwarz; ſie wird, um die noch in ihr enthaltene Citronenſäure zu gewinnen, mit Waſſer verdünnt und wie der Citronenſaft mit Kreide behandelt. Nach *Parkes* Erfahrung geben 80 Quart Citronenſaft im Durchſchnitt 18 Pfund citronenſauern Kalk, woraus 10 Pfund ſchön weiſs kryſtalliſirte Citronenſäure erhalten werden.

Wendet man bei der Zerſetzung des citronenſauren Kalks zu wenig Schwefelſäure an, ſo löſt ſich ein Theil deſſelben in dem citronenſauren Waſſer auf, und die Säure läſst ſich dann nicht zum Kryſtalliſiren bringen. Um den aufgelöſten citronenſauren Kalk zu entfernen, ſetzt man, ſo wie die ſaure Flüſſigkeit concentrirt wird, kleine Antheile verdünnter Schwefelſäure hinzu, und unterbricht das Kochen von Zeit zu Zeit einige Stunden, damit der dadurch gebildete ſchwefelſaure Kalk Zeit gewinne, ſich auszuſcheiden. Ueberſchüſſige Schwefelſäure, welche durch ſalzſauren Baryt entdeckt wird, entfernt man durch Digeſtion der flüſſigen Säure mit kleinen Antheilen citronenſauren Kalks.

Will man den Saft der Johannis - oder Preiſselbeeren auf Citronenſäure benutzen, ſo muſs man denſelben vorher aufkochen, um die in ihm enthaltene gerinnbare Pflanzenmaterie abzuſcheiden, und dann durch Behandlung mit thieriſcher Kohle möglichſt entfärben. Aus dem ſo gereinigten Safte ſcheidet man die

Citronenſäure auf die angegebene Art durch Sättigung mit Kreide und nachherige Zerſetzung des gebildeten citronenſauren Kalks mittelſt Schwefelſäure ab.

Erklärung. Die in dem Safte der Citronen u. ſ. w. enthaltene Citronen - und Aepfelſäure zerſetzen die Kreide, ſtoſsen die Kohlenſäure derſelben ab und verbinden ſich mit dem Kalk zu Kalkſalzen. Der citronenſaure Kalk iſt unauflöslich und ſcheidet ſich daher als eine ſtarre, pulverige Materie aus, der äpfelſaure Kalk aber iſt leicht löslich, und bleibt daher in dem vorhandenen Waſſer, mit den Zucker- und Schleimtheilen des Saftes vermengt, aufgelöſt. Die Schwefelſäure iſt mächtiger, als die Citronenſäure, und verdrängt daher dieſe aus ihrer Verbindung mit Kalk, wodurch die Citronenſäure in Freiheit geſetzt und Gyps gebildet wird.

Eigenſchaften. Die Citronenſäure kryſtalliſirt in farbloſen, mehr oder weniger durchſichtigen, rhombiſchen Säulen, mit 2 Flächen zugeſpitzt. Sie ſchmeckt ſehr ſtark, aber angenehm ſauer, iſt geruchlos und luftbeſtändig, verwittert jedoch bei + 30° bis 35° Celſ. in trockner Luft und zerfällt dabei zu einem weiſsen Pulver. Wird ſie erhitzt, ſo ſchmilzt ſie erſt in ihrem Kryſtallwaſſer, wird dann bei einer höhern Temperatur gelb oder braun, und verwandelt ſich endlich in eine eigene brenzliche Säure (*brenzliche Citronenſäure*), Waſſer, brenzliches Oel, Kohlenſäure, Kohlenwaſſerſtoffgas und Kohle. Sie beſteht in ihrem waſſerleeren Zuſtande, nach *Berzelius*, (ſ. *Annal. de Chim. T.* 94. *p.* 171.) aus 2 Atomen Kohlenſtoff, 2 Atomen Waſſerſtoff und 4 Atomen Sauerſtoff, hat daher die chemiſche Formel $C^2H^2O^4$ und die Verhältniſszahl 58. Sie unterſcheidet ſich von der Aepfelſäure (wie die Eſſigſäure von der Bernſteinſäure) bloſs darin, daſs ſie 1 Atom Waſſerſtoff mehr enthält, als dieſe. *Berzelius* bezeichnet die Citronenſäure mit $\bar{C}$. Die kryſtalliſirte Säure enthält $1\frac{1}{3}$, die verwitterte aber nur $\frac{2}{3}$ Atome Waſſer: erſtere hat daher die Zahl 70, letztere aber die Zahl 64. Die kryſtalliſirte Citronenſäure fordert zu ihrer Auflöſung nur $\frac{3}{4}$ kaltes und $\frac{1}{2}$ heiſses Waſſer: die ſehr verdünnte Auflöſung zerſetzt ſich mit der Zeit von ſelbſt, ſogar in verſchloſſenen Gefäſsen, und bedeckt ſich mit Schimmel.

Prüfung. Die Citronenſäure muſs farblos ſeyn und die angeführten Eigenſchaften beſitzen. Bildet ſie, im aufgelöſten Zuſtande, beim Vermiſchen mit einer Auflöſung von eſſigſaurem oder ſalpeterſaurem Kali ein klein kryſtalliniſches, ſaures Salz (Weinſtein), ſo enthält ſie Weinſteinſäure.

Sie darf die Auflösung von Chlorcalcium und Chlorbarium nicht fällen, und von Hydrothionwasser nicht gefärbt werden.

Anwendung. Man fängt an, die krystallisirte Citronensäure als Arzneimittel zu benutzen. In England (und auch in Deutschland) bedient man sich derselben, in Ermanglung frischer Citronen, zur Bereitung der Limonade: man vermengt sie zu diesem Behuf mit Zucker, welcher mit etwas Citronenöl gewürzt ist, und löst das Gemeng in Brunnenwasser auf. Ein Gemeng von 28 Gran zerriebener Citronensäure, 17 Gran neutralen kohlensauren Natrons und 240 Gran gepulverten Zuckers bildet mit 11 Unzen gewässertem Wein die schäumende Weinlimonade.

VII. Weinsteinsäure. *Acidum tartaricum.*

Synonyme. Weinsteinsäure, wesentliches Weinsteinsalz (*Sal essentiale Tartari*).

Geschichte und *Vorkommen. Duhamel* und *Grosse* und nach ihnen *Marggraf* und *Rouelle* d. j. zeigten, dass der Weinstein, nämlich dasjenige saure Salz, welches sich aus gährenden Weinen an den Seitenwänden der Fässer in mehr oder weniger dicken, krystallinischen Rinden absetzt, aus einer mit Kali verbundenen Säure bestehe; *Scheele* ist aber der erste Chemiker, welchem es gelang, diese Säure im isolirten Zustande darzustellen. Er theilte sein Verfahren an *Retzius* mit, welcher es in den Abhandlungen der schwedischen Akademie vom Jahre 1770 bekannt machte. Nach *Scheele* beschrieb zuerst *Klaproth* (s. *Matth. a Paecken de sale acido essentiali Tartari. Goetting.* 1779) das Verfahren der Darstellung der Weinsteinsäure am genauesten. Andere Chemiker bemühten sich, dasselbe zu verbessern, aber dieses Bemühen hatte fast keinen andern geschichtlich denkwürdigen Erfolg, als den, dass man lernte, nicht bloss die freie, sondern auch die mit Kali verbundene Säure des Weinsteins abzuscheiden, und dieselbe chemisch - rein darzustellen. — Die Weinsteinsäure findet sich nicht nur verbunden mit Kali und Kalk in den Trauben, Maulbeeren und mehreren andern Pflanzensäften, sondern auch frei in den Tamarinden und im Safte der unreifen Trauben, woraus sie nach Zerstörung des Zuckers durch die Gährung mit Alkohol educirt werden kann.

Darstellung. Alle zum chemischen, medicinischen, pharmaceutischen und technischen Gebrauche bestimmte Weinsteinsäure wird aus dem gereinigten Weinstein dargestellt. Dieser ist eine Verbindung von 1 Atom weinsteinsaurem Kali mit 1 Atom Weinsteinsäurehydrat (besteht in 100 aus 24,82 Kali, 70,44 Weinsteinsäure und 4,74 Wasser, oder aus 60,04 weinsteinsaurem Kali und 39,96 Weinsäurehydrat). Er wird, um die freie Säure aus ihm abzuscheiden, im fein

gepulverten Zuſtande mit der 4 bis 6fachen Gewichtsmenge Waſſer gemengt und damit bis zum Sieden erhitzt. Wenn das Gemeng kocht, wird demſelben allmählig und unter beſtändigem Umrühren fein gepulverte Kreide (reiner eiſenfreier kohlenſaurer Kalk) zugeſetzt, ſo lange als noch ein Aufbrauſen Statt findet (oder bis ein in die kochende Flüſſigkeit getauchtes Stück Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird): 100 Theile Weinſtein fordern zu Entſäuerung 25 bis 26 Theile kohlenſauren Kalk. Es entwickelt ſich alle in der Kreide enthaltene Kohlenſäure gasförmig und es bildet ſich neutraler weinſteinſaurer Kalk, welcher als eine weiſse pulverige Materie niederfällt, und neutrales weinſteinſaures Kali, welches in dem vorhandenen Waſſer aufgelöſt bleibt. Man ſondert den Niederſchlag von der überſtehenden Flüſſigkeit ab, wäſcht denſelben wiederholt mit kaltem Waſſer aus, bis dieſes ganz rein abläuft, und übergieſst ihn, um die Weinſteinſäure vom Kalke zu trennen, in einem gläſernen Kolben, oder in einer porzellanenen Schale mit Schwefelſäure. Man nimmt auf 10 Theile angewendeter Kreide $9\frac{3}{4}$ Theile concentrirter Schwefelſäure von 1,85 ſpec. Gewicht, die mit 10 bis 16 mal ſo viel Waſſer verdünnt wird. Das Gemeng wird 24 bis 48 Stunden unter fleiſsigem Umrühren digerirt, dann durch einen leinenen Spitzbeutel (oder, im Kleinen, durch Druckpapier) filtrirt, und der Rückſtand, welcher ſchwefelſaurer Kalk iſt, mit kaltem Waſſer ausgewaſchen, ſo lange, als dieſes noch einen ſauren Geſchmack annimmt. Die ſämmtliche filtrirte ſaure Flüſſigkeit, welche jetzt eine Auflöſung von Weinſteinſäure und etwas Gyps in vielem Waſſer darſtellt, wird auf flachen Glas - oder Porzellanſchalen, bei ganz gelindem Feuer, bis zur dünnen Syrupsdicke abgedampft, dann 24 Stunden lang an einen kühlen Ort geſtellt, damit aller während des Abdampfens ausgeſchiedener Gyps ſich abſetze, und hierauf, nachdem ſie von dieſem durch nochmaliges Coliren oder Filtriren befreit worden, auf der lauwarmen Stelle eines ſchwach geheizten Ofens der weiteren allmähligen Abdunſtung überlaſſen, wo ſich dann die Weinſteinſäure in regelmäſsigen klaren Kryſtallen ausſcheidet. Dieſe werden, wenn ſie groſs und in Menge vorhanden ſind, herausgenommen, in etwas kaltem Waſſer abgeſpült und auf Löſchpapier getrocknet.

Die rückständige Flüssigkeit überläſst man aufs Neue dem langſamen Verdampfen und der Kryſtalliſation, ſo lange noch etwas kryſtalliſiren will. Erſcheinen die Kryſtalle gelb, ſo müſſen ſie von Neuem in reinem Waſſer aufgelöſt und umkryſtalliſirt werden, wobei man die Auflöſung mit etwas friſch geglühtem Kohlenpulver kochen kann, wodurch dieſelbe völlig entfärbt wird. Man gewinnt auf dieſe Art aus 100 Theilen Weinſtein 36 bis 39 Theile kryſtalliſirte Weinſteinſäure.

Die Auflöſung des neutralen weinſteinſauren Kalis, welche bei der Entſäuerung des Weinſteins durch Kreide erhalten wird, kann entweder bis zur Trockne abgedampft, oder auf Weinſteinſäure benutzt werden. Man vermiſcht ſie, im letztern Falle, kochendheiſs mit einer kochendheiſsen Auflöſung von Chlorcalcium, ſo lange, als noch ein Niederſchlag erzeugt wird, und behandelt den dadurch gebildeten weinſteinſauren Kalk, nach gehörigem Auswaſchen mit Waſſer, auf die angezeigte Art mit ſo viel Schwefelſäure, als zu ſeiner Zerſetzung erforderlich iſt. 16 Theile völlig lufttrockner weinſteinſaurer Kalk fordern zur vollſtändigen Zerſetzung, nach ſtöchiometriſcher Berechnung, 6, nach *Bucholz* und Andern, 7 Theile Schwefelſäure von 1,85 ſpec. Gewichte. Gewöhnlich vereinigt man bei dieſer vollſtändigen Zerſetzung des Weinſteins den zuerſt durch Kreide erhaltenen Niederſchlag mit dem nachher durch Chlorcalcium gebildeten, und behandelt dann den geſammten weinſteinſauren Kalk, ohne ihn vorher zu trocknen, genau mit noch einmal ſo viel Schwefelſäure (von 1,85 ſpec. Gew.), als man Kreide angewendet hat. *Desfoſſes* (ſ. *Journ. de Pharmacie* 1829. *p.* 613.) zerſetzt das neutrale weinſteinſaure Kali nicht mit Chlorcalcium, ſondern mit dem bei der Zerſetzung des weinſteinſauren Kalks durch Schwefelſäure als Nebenprodukt gewonnenen ſchwefelſauren Kalk, wobei er auf folgende Art operirt. Die bei der Sättigung des Weinſteins mit Kreide ſich bildende Auflöſung des neutralen weinſteinſauren Kalis wird mit dem Waſſer, womit der weinſteinſaure Kalk gewaſchen worden, vermiſcht und aufgehoben. Nachdem darauf letzterer mit Schwefelſäure zerſetzt und der rückſtändige ſchwefelſaure Kalk hinlänglich, zur Entfernung aller Weinſteinſäure, mit Waſſer gewaſchen worden iſt, läſst man die Flüſſigkeit, welche das neutrale weinſteinſaure Kali

aufgelöſt enthält, eine Viertelſtunde lang mit dem ganzen, bei der erſten Operation erhaltenen, ſchwefelſauren Kalk kochen. Es bildet ſich dann ſchwefelſaures Kali und wiederum weinſteinſaurer Kalk, welcher, nach gehöriger Reinigung mit Waſſer, wieder mit eben ſo viel Schwefelſäure, als zuerſt, behandelt wird.

Bei der Zerſetzung des weinſteinſauren Kalks darf man weder zu viel, noch zu wenig Schwefelſäure anwenden. Iſt ſie im Ueberſchuſſe vorhanden, ſo wird die Weinſteinſäure beim Abdampfen leicht braun; und hat man zu wenig angewendet, ſo erhält man eine mit weinſteinſaurem Kalk verunreinigte Säure, welche nicht zum Kryſtalliſiren gebracht werden kann. Der erſte Fehler kann durch Digeſtion der aufgelöſten Weinſteinſäure mit etwas weinſteinſaurem Kalk, der andere aber durch einen kleinen Zuſatz von Schwefelſäure verbeſſert werden. Ein *geringer* Ueberſchuſs von Schwefelſäure ſchadet aber nicht, ſondern iſt ſogar nothwendig, wenn man die Weinſteinſäure in ſchönen groſsen Kryſtallen erhalten will. Iſt dieſelbe während des Abdunſtens braun geworden, ſo muſs man ſie entweder durch Vermiſchen mit einigen Tropfen aufgelöſten chlorſauren Kalis, oder durch Kochen mit Kohlenpulver entfärben. — Bereitet man die Weinſteinſäure fabrikmäſsig, ſo dampft man die Auflöſung derſelben nicht in Porzellan- oder Glasgefäſsen, ſondern in flachen Keſſeln von Kupfer oder Blei ab, und fällt nachher aus der concentrirten ſauren Flüſſigkeit das aufgelöſte Kupfer oder Blei durch Schwefelwaſſerſtoffgas.

Andere, von *Black*, *Schiller*, *Oſann*, *Fabroni* u. A. vorgeſchlagene, Methoden, die Säure aus dem Weinſtein abzuſcheiden, ſind theils umſtändlicher, theils koſtſpieliger, als die hier beſchriebene iſt, und bleiben daher unerwähnt.

Buchholz beſchreibt und erklärt die Bereitung der Weinſteinſäure folgendermaſsen: In einen geräumigen zinnernen Keſſel gebe man 24 Pfund (à 16 Unzen) reines Brunnenwaſſer, bringe ſolches zum Sieden, ſetze hierauf 6 Pfund (96 Unzen) gereinigtes ſaures weinſteinſaures Kali (gereinigten Weinſtein) hinzu, und füge alsdann allmählig und in kleinen Portionen ſo lange eiſenfreie, präparirte und geſchlämmte, getrocknete und wieder gepülverte Kreide zu der heiſsen Auflöſung, als noch ein Aufbrauſen entſteht, und bis das in die Flüſſigkeit getauchte Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird, welchen Zweck man durch einen Zuſatz von 26 Unzen der angeführten trocknen Kreide erreichen wird. Iſt auf dieſe Art die freie Säure des ſauren weinſteinſauren

Kalis durch die Kreide abgeschieden worden, so entferne man den Kessel vom Feuer, lasse ihn zur Absonderung des gebildeten weinsteinsauren Kalks ruhig stehen, giesse hierauf die das neutrale weinsteinsaure Kali enthaltende Flüssigkeit nebst dem obenauf liegenden Schmutze und dergl. ruhig davon ab, wasche den Rückstand mit so viel Wasser, als die abgegossene Salzlauge betrug, aus, sondere auf gleiche Weise wie vorhin das Flüssige vom weinsteinsauren Kalk und gebe es zur ersten Salzauflösung. Den weinsteinsauren Kalk behandle man nun auf dieselbe Weise noch 1 oder 2 Mal mit der nöthigen Menge Wasser zur völligen Auslaugung der noch anhangenden salzigen, und Abschwemmung der noch dabei befindlichen schmutzigen Theile, und gebe ihn endlich zur gänzlichen Absonderung und Austrocknung des Flüssigen auf ein linnenes Tuch und sauberes Fliesspapier. Bei der Bearbeitung der angegebenen Menge gereinigten Weinsteins und Kreide wird man 4 Pfund und 3 bis 4 Unzen (67 bis 68 Unzen) staubig trocknen weinsteinsauren Kalk erhalten. Diesen rühre man nun in einem geräumigen irdenen wohlglasurten Topfe oder in einem gläsernen Kolben mit so viel reinem Wasser an, dass dadurch ein dünner Brei entsteht, gebe zu diesem auf jedes Pfund des in Arbeit genommenen weinsteinsauren Kalks 7 Unzen einer ungefärbten Schwefelsäure von 1,840 bis 1,850 Eigenschwere, von welcher vorher die flüchtige, wasserleere, krystallisirbare Schwefelsäure geschieden worden ist, oder die man durchs Sieden mit dem 32sten Theile reiner Salpetersäure von 1,250 Eigenschwere in einer Glasretorte vollkommen oxydirt und entfärbt hat, setze das durch das Mischen mit der Schwefelsäure erwärmte Gemisch noch warm im Sandbade in Digestion und erhalte es darin 3 Tage unter öfterm Umrühren; und wenn die behandelte Masse nicht zu gross ist, steigere man die Hitze mit der gehörigen Vorsicht öfters bis zum Sieden. Nach vollendeter Digestion gebe man das breiförmig Flüssige auf einen reinen Spitzbeutel, lasse die flüssige Weinsteinsäure ablaufen und befördere zuletzt die Absonderung derselben durchs Auspressen zwischen einer hölzernen oder zinnernen Presse, welches bei Anwendung der letztern möglichst beschleunigt werden muss. Die erhaltene concentrirte Auflösung der Weinsteinsäure setze man einstweilen bei Seite, vermische zur Absonderung der noch anhängenden weinsteinsauren Flüssigkeit den ausgepressten Rückstand von schwefelsaurem Kalk wieder in dem vorigen Gefässe mit so viel Wasser, dass ein dünner, wie der vorige beschaffener Brei entsteht, und sondere auf die vorhin angeführte Weise abermals die saure Flüssigkeit vom schwefelsauren Kalk. Ist sie bedeutend sauer, so kann der Rückstand auf gleiche Weise noch einmal ausgewaschen und behandelt werden. Die schwächer sauren Abwaschflüssigkeiten können nun an Orten, wo man öfters Weinsteinsäure bereitet, zur Ersparung der Zeit und des Feuers bis zu dieser Zeit aufgehoben und alsdann sowohl anstatt des Wassers zur Anmengung des weinsteinsauren Kalks bei der Zerlegung mit Schwefelsäure, als auch zum nachherigen Auslaugen der Weinsteinsäure von entstandenem schwefelsauren Kalk benutzt werden; gegentheils können sie durchs Abziehen in einer gläsernen Retorte

zu der Stärke der ersten weinsteinsäurehaltigen Flüssigkeit concentrirt, und nach dem Zumischen dieser aufs neue in der Retorte bis zur Beschaffenheit eines dünnen Syrups abgezogen werden. In diesem Zustande giesse man die flüssige Säure noch warm zur Absonderung eines Theils noch abgeschiedenen schwefelsauren Kalks auf ein mit Wasser ausgekochtes dichtes weisses linnenes Tuch, hebe den Rückstand zur Benutzung noch anhängender Säure auf, rauche jetzt die durchgegossene Säure in einer porcellanenen oder, in deren Ermangelung, gläsernen oder wohlglasurten irdenen, ins Sandbad gestellten, Abrauchschale bei behutsam regiertem Feuer bis zu dem Punkte ab, wobei etwas davon durchs Erkalten gröſstentheils erstarrt, und entferne nun die abgedampfte Säure zum völligen Erhärten vom Feuer. Wenn dieses durch Stehen an einem kalten Orte erfolgt ist, so löse man die Säure in der möglich kleinsten Menge kalten Wassers wieder auf, giesse die Auflösung zur Absonderung eines noch abgesonderten Antheils schwefelsauren Kalks durch das vorige zu gleicher Absicht angewendete linnene Tuch, hebe auch diesen abgesonderten schwefelsauren Kalk zur weiteren Behandlung auf, verdunste die durchgegossene Säure aufs neue bei mäſsigem Feuer in der vorigen gereinigten Abrauchschale bis zur Syrupsdicke, und giesse sie, wenn es nöthig ist, nochmals durch das vorige Tuch. Die so gereinigte Auflösung der Weinsteinsäure stelle man nun in schicklichen Verdunstungsgefäſsen an einen mäſsig warmen Ort, im Sommer an einen solchen, der von der Sonne beschienen wird, und im Winter in die Nähe des Stubenofens, gegen Schmutz und Staub wohl gesichert, zum ferneren ruhigen und allmähligen Verdunsten und Krystallisiren bei Seite. Hat sich der gröſste Theil der Weinsteinsäure heraus krystallisirt, so stelle man das Gefäſs mit der Säure ruhig an einen kalten Ort, so lange bis nichts mehr daraus krystallisirt, giesse darauf die über den Krystallen stehende flüssige Säure davon ab, und lasse sie möglichst davon abtröpfeln, welches durch einige Tage Hinstellen des Krystallisirgefäſses in geneigter Lage an einen schattigen und kühlen Ort befördert wird. Die völlige Absonderung der den Krystallen anhängenden flüssigen Säure beschleunige man durch vorsichtiges und langsames Trocknen auf sauberm und ungeleimtem Druckpapier. Die abgegossene flüssige Säure wird zu gleicher Behandlung aufs neue an einen mäſsig warmen Ort, zur neuen Absonderung noch aufgelöster Säure, gestellt, alsdann die ausgeschiedene Säure von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, und auf gleiche Weise mit der rückständigen sauren Flüssigkeit so oft verfahren, als sich noch reine Krystalle der Weinsteinsäure ausscheiden. Nachdem alle Säure abgeschieden und getrocknet worden ist, so lauge man sämmtliche Papiere, auf welchen man die Säure getrocknet hat, und in welche flüssige Säure eingedrungen ist, mit etwas Wasser aus, bis sie nicht bedeutend mehr sauer schmecken, sondere die Flüssigkeit durchs Auspressen zwischen dem zum Durchgiessen gebrauchten Tuche, lauge hierauf mit der kalten Flüssigkeit die während der Arbeit abgeschiedenen verschiedenen Antheile schwefelsauren Kalks wieder aus, und sondere die Säure von den dadurch erhaltenen Abwaschflüssigkeiten

durchs Verdunsten und Krystallisiren wie vorhin aus. Bei einem solchen Verfahreu wird man aus der angeführten Menge Materialien 35 bis 36 Unzen trockne weisse Weinsteinsäure erhalten. Sollten durch irgend einen Umstand die zum Krystallisiren verdichteten weinsteinsäurehaltigen Flüssigkeiten stark gelblich oder bräunlich gefärbt erscheinen, welches der Fall bei einem reinlichen Verfahren nicht seyn kann, so setze man zu der bis zum Siedepunkt des Wassers erhitzten, syrupsdicken und von schwefelsaurem Kalk gereinigten, Säure tropfenweise reine mäſsig concentirte Salpetersäure von 1, 250 Eigenschwere so lange unter beständigem Umrühren mit einer gläsernen Röhre langsam hinzu, bis die Entfärbung auf die gewünschte Art geschehen ist, auf welche Weise auch die letzten säurehaltigen Flüssigkeiten, die bei dem reinlichsten Verfahren doch immer etwas bräunlich werden, zur Entfärbung behandelt werden können. Die auf diese Weise gereinigten Flüssigkeiten werden alsdann durch ferneres Verdunsten auf die angezeigte Art krystallisirt dargestellt. Die das neutrale weinsteinsaure Kali enthaltenden Flüssigkeiten können nach gehöriger Reinigung durchs Filter u. s. f. zur Trockne verdunstet werden, wodurch man einen Rückstand von 3 Pfd. 6 Unzen weinsteinsauren Kalis (*Kali tartaricum* s. *Tartarus tartarisatus*) erhalten wird. Da dieser jedoch immer etwas grau aussieht, so kann er auf die noch anzuzeigende Art zum natronhaltigen weinsteinsauren Kali oder Seignetsalz (*Tartarus natronatus*, *Sal polychrestum Seignette*), oder aber, wenn man eine hinreichende Menge gereinigtes Chlorcalcium, welches bei einigen pharmaceutisch - chemischen Arbeiten nebenbei gewonnen wird, vorräthig hat, zur völligen Ausscheidung der Weinsteinsäure benutzt werden. In dieser Absicht setze man, wenn die Abscheidung der freien Weinsteinsäure des Weinsteins durch Kreide geschehen, der dadurch entstandenen noch heissen Flüssigkeit, noch vor Absonderung des weinsteinsauren Kalks, so lange eine Auflösung von salzsaurem Kalk zu, bis etwas der in ein Gläschen gegebenen hellen Salzlauge nicht mehr davon getrübt wird. Hierauf sondere man auf die schon angezeigte Art durch mehrmahliges Auswaschen den entstandenen weinsteinsauren Kalk von allen anhängenden fremden Salzen ab und trockne ihn gehörig aus. Von der angewendeten Menge sauren weinsteinsauren Kalis wird man auf diese Art 9 Pfund weinsteinsauren Kalk erhalten, und aus diesem gegen 4½ Pfund Weinsteinsäure abscheiden können. Die erhaltenen salzigen Flüssigkeiten werden, als zu pharmaceutischen Zwecken unbrauchbar, weggeworfen.

Wenn man die Weinsteinsäure in groſsen Partieen bereitet, so hat die Verdunstung selbst der concentrirten weinsteinsäurehaltigen Flüssigkeiten, wegen ihrer Menge und der deſswegen dazu nöthigen geräumigen Abrauchgefäſse, die man nicht leicht in gehöriger Gröſse von Porcellan oder Glas u. dgl. erhalten kann, und wegen der Schwierigkeit und Gefährlichkeit, welche die Behandlung jener in diesen mit sich führt, ihre eigenen Unbequemlichkeiten, in welchem Falle man sich durch folgendes Verfahren die Arbeit nicht nur erleichtern, sondern auch verkürzen und vortheilhafter machen kann. Man bediene sich eines ganz blanken

oxydfreien kupfernen Keſſels zu dem Verdunſten der ſauren Flüſſigkeit, veranſtalte aber dieſes möglichſt lebhaft und ſchnell, es ſey mit Kohlen- oder Holzfeuer, wobei man die ſchwächeren ſauren Abwaſchflüſſigkeiten zuerſt, übrigens mit der nöthigen Behutſamkeit behandelt, damit nicht ein Theil Säure an den Wänden des Keſſels brenzlich werde und dadurch die übrige Säure braun färbe. Die bis zur ſchwachen Saftsdicke verdunſtete Säure gebe man in ein geräumiges Glas, welches wohl verſtöpſelt und gehörig gehandhabt werden kann, ſetze hierauf von einem auf die oben S. 389. angezeigte Weiſe bereiteten Schwefelkalk, der vorher mit etwas Waſſer zu einer milchartigen Flüſſigkeit gehörig abgerieben worden iſt, in kleinen Portionen ſo lange hinzu, bis durch ferneren Zuſatz davon zu etwas der davon abfiltrirten ſauren Flüſſigkeit kein dunkler Niederſchlag oder Veränderung der Farbe ins Dunkle mehr erfolgt. Um die gröſstmöglichſte Berührung des ſich beim Zuſetzen des Schwefelkalks zu der flüſſigen Weinſteinſäure entwickelnden Schwefelwaſſerſtoffgaſes mit der Flüſſigkeit und dadurch die Abſcheidung des aufgelöſten Kupfers zu Schwefel-Kupfer mit der möglichſt geringſten Menge Schwefelkalks zu bewirken, ſo iſt nach jedem Eintragen von dieſem ein vorſichtiges, einige Minuten dauerndes Schütteln des ganzen Gemiſches zu veranſtalten, ehe man aufs neue Schwefelkalk hinzufügt. Durch 1, höchſtens 2 Unzen Schwefelkalk, bei der angeführten in Arbeit genommenen Menge Materialien, wird man die Abſonderung des Kupfers vollkommen erreichen. Durch ſchickliches Koliren und Filtriren muſs hierauf die Flüſſigkeit von dem Schwefel-Kupfer und etwas wieder gebildeten weinſteinſauren Kalk getrennt und zur Darſtellung der Säure, wie ſchon angezeigt worden, in porcellanen oder gläſernen Gefäſsen und dergl. behandelt werden, wodurch man ohne Zuſatz von Kohlen oder von Salpeterſäure ebenfalls die reinſte weiſseſte Weinſteinſäure bei einem behutſamen Behandeln erhalten wird.

Sollte etwa bei dieſer Art, die Weinſteinſäure darzuſtellen, noch unzerſetzter weinſteinſaurer Kalk bei derſelben befindlich ſeyn, welches ſich durch viele kleine Häufchen von federartig glänzenden, kleinſpieſsigen Kryſtallen zeigen würde, und ſollten ſich dieſe nicht bequem mechaniſcher Weiſe hinwegnehmen laſſen, ſo iſt es nöthig, nach Maſsgabe der Menge dieſer, der aufgelöſten Säure noch 1, 2 bis mehrere Unzen Schwefelſäure oder ſo lange davon hinzuzufügen, bis etwas der mit Kali neutraliſirten Säure durch ſauerkleeſaures Kali keinen Niederſchlag oder Trübung bewirken läſst.

Erklärung. Wenn das ſaure weinſteinſaure Kali (*gereinigter Weinſtein*) durch Vermittlung des heiſsen Waſſers mit dem kohlenſauren Kalk (*Kreide*) in Berührung geſetzt wird, ſo tritt deſſen freie Säure an den Kalk des kohlenſauren Kalks, und bildet damit ſchwer auflöslichen weinſteinſauren Kalk (*Weinſteinſelenit*), der in der Flüſſigkeit zu Boden fällt, und die Kohlenſäure des kohlenſauren Kalks wird frei, entweicht gasförmig, und bewirkt dadurch das Aufbrauſen, welches bei dieſer Arbeit Statt findet. Zu gleicher Zeit geht das dadurch ſeiner freien Säure

beraubte faure weinfteinfaure Kali in den Zuftand des neutralen weinfteinfauren Kalis (*Kali tartaricum*) über, und bleibt wegen feiner Leichtauflöslichkeit in der Flüffigkeit, aus welcher es durchs Verdunften dargeftellt werden kann. Wird folches aber ebenfalls zur Abfcheidung der Säure daraus benutzt, und diefe durch Zufatz von falzfaurem Kalk bewirkt, fo ift der Vorgang dabei folgender: Die Weinfteinfäure des neutralen weinfteinfauren Kalis tritt an den Kalk des falzfauren Kalks und gleichzeitig vereinigt fich die Säure des falzfauren Kalks mit dem Kali des weinfteinfauren Kalis zum falzfauren Kali; jenes fällt in der Flüffigkeit zu Boden und diefes bleibt darin aufgelöft, und kann daher leicht von jenem durchs Abgiefsen und Auswafchen getrennt werden. Die forgfältige Abfonderung aber fowohl diefes bei diefem, als des neutralen weinfteinfauren Kalis bei dem vorigen Verfahren von weinfteinfaurem Kalk durchs Auswafchen wird darum erfordert, damit nicht in einem oder dem andern Falle fich bei der Ausfcheidung der Weinfteinfäure durch die Schwefelfäure aus dem weinfteinfauren Kalk vermittelft der Einwirkung der Weinfteinfäure auf einen Antheil der bemerkten Salze ein faures weinfteinfaures Kali bilde und diefes die Weinfteinfäure verunreinige.

Bei der Abfcheidung und Darftellung der Weinfteinfäure aus dem weinfteinfauren Kalk durch Schwefelfäure findet folgender Vorgang Statt: Die Schwefelfäure tritt an den Kalk des weinfteinfauren Kalks und bildet damit fchwefelfauren Kalk, der wegen feiner Schwerauflöslichkeit gröfstentheils in der Flüffigkeit zu Boden fällt; die ausgefchiedene Weinfteinfäure aber tritt an das Waffer, womit die Schwefelfäure verdünnt worden war, und indem fie ihrer Seits in diefem aufgelöften Zuftande auf den fchwefelfauren Kalk wirkt, fo nimmt fie etwas und um fo mehr davon auf, je mehr fie mit Waffer, von welchem der fchwefelfaure Kalk an und für fich fchon in geringer Menge aufgenommen wird, verdünnt worden war. Diefes wird daher erft beim allmähligen Verdunften und Kryftallifiren der Säure, wobei ihre Auflöslichkeit auf denfelben fich zu äufsern allmählig aufhört, und durch die angeführten Handgriffe gefchieden.

Das ruhige allmählige Verdampfen der weinfteinfäurehaltigen Flüffigkeiten in dem Zuftande, in welchem fie fchon Syrupsconfiftenz haben, mufs defshalb angewendet werden, damit die in kleinen Grundmaffen allmählig ausgefchieden werdende Weinfteinfäure, zufolge ihrer befondern phyfifchen Kraft, fich zu gröfseren Maffen von beftimmter Geftalt vereinigen könne; wodurch auch die Abfonderung von der noch nicht kryftallifirten Weinfteinfäure und noch einem Antheile fchwefelfauren Kalks um fo leichter wird, welches letztere fonft bei einem ftürmifchen Verdunften mit der ausgefonderten Weinfteinfäure vermengt niederfällt.

Die Anwendung einer reinen ungefärbten, von flüchtiger kryftallifirbarer Schwefelfäure befreieten Schwefelfäure ift defshalb nothwendig, damit theils die Weinfteinfäure vollftändiger vom weinfteinfauren Kalk gefchieden werde, welches die unvollkommene Schwefelfäure nicht kräftig zu bewirken vermag; theils damit durch die, der Schwefelfäure

beigemischten und sie färbenden Stoffe die ausgeschiedene Weinsteinsäure nicht verunreinigt und dunkel gefärbt erscheine. Dafs die Auflösung der Weinsteinsäure beim Verdunsten, besonders der letzten Portion, bisweilen sehr dunkel gefärbt wird, ist die Folge der Entmischung eines Theils derselben bei einem unbehutsam regierten Feuer, an den Seiten des Abrauchegefäfses nach dem Antrocknen derselben, wobei durch den Einflufs der erhöheten Temperatur ein verändertes Mischungsverhältnifs in den Bestandtheilen jenes Antheils Weinsteinsäure hervorgebracht wird, so dafs dabei deren Kohlenstoff hervortritt, wodurch sie dunkel gefärbt wird, und diese Beschaffenheit auch der übrigen Säure mehr oder weniger mittheilt. Die zur Entfärbung angewendete Salpetersäure tritt bei der Temperatur des Siedens an jenen braunfärbenden Antheil Weinsteinsäure Sauerstoff ab, und bewirkt dadurch die Entmischung derselben, und als Folge davon die Zerstörung ihrer Farbe, indem sich der Sauerstoff theils mit dem Kohlenstoff zu Kohlensäure, und mit dem Wasserstoff zu Wasser vereinigt; jedoch geht dabei auch nach Mafsgabe der angewendeten Salpetersäure ein Antheil der Säure in Essigsäure oder Sauerkleesäure über, und die desoxydirte Salpetersäure entweicht als Salpetergas, das in Berührung mit der atmosphärischen Luft durch Anziehung von Sauerstoff aus derselben zu salpetriger Säure, die Gestalt gelblicher oder röthlicher Nebel dabei annehmend, übergeht.

Die Weinsteinsäure nimmt bei ihrem Verdunsten in einem kupfernen Kessel, wenn solcher bei seiner Anwendung ganz oxydfrei war, eine sehr geringe Menge Kupfer auf, welche durch den Zusatz von Schwefelkalk leicht wieder ausgeschieden wird. Der Vorgang dabei ist folgender: Wenn der in Wasser abgeriebene Schwefelkalk mit der flüssigen Weinsteinsäure in Berührung kommt, so tritt ein Antheil der Säure an den Kalk zu weinsteinsaurem Kalk, der gröfstentheils zu Boden fällt, und der theils beim aufgelösten, theils feuchten Schwefelkalk befindliche Schwefelwasserstoff (*Hydrothionsäure*) wird frei, kommt durchs Schütteln mit dem aufgelösten Kupfer in grofse Berührung, und vereinigt sich damit zu unauflöslichem Schwefel - Kupfer. Dieser Erfolg ist so vollständig, dafs die Weinsteinsäure dadurch völlig rein von Kupfer wird. Man könnte auch die Abscheidung des aufgelösten Kupfers durch Schwefelwasserstoffgas oder durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser bewirken; allein diese Abscheidungsarten sind theils zu umständlich, theils die Arbeit verzögernd und das Produkt kostbar machend. Das letztere gilt vorzüglich von der Anwendung des schwefelwasserstoffhaltigen Wassers, denn von diesem würde so viel zur Abscheidung des Kupfers gebraucht werden müssen, dafs die Verdunstung des der Weinsteinsäure dadurch beigemischt werdenden Wassers wieder eine neue Arbeit erfordern würde, welche zu vermeiden, oder wenigstens zu beschleunigen, man die Verdunstung der Säure vorher in einem kupfernen Kessel vorgenommen hatte.

Eigenschaften. Die Weinsteinsäure krystallisirt in mannigfaltigen Gestalten, vorzüglich aber bildet

ſie eine ſtumpfe oder eine zugeſpitzte ſechsſeitige Säule, mit 2 gegenüberſtehenden ſehr breiten und 4 paarweiſe einander gegenüberſtehenden ſehr ſchmalen Seitenflächen, und die Zuſpitzung beſteht aus 2 auf die breiten Seitenflächen aufgeſetzten Flächen. Auch erſcheint ſie in dünnen tafelartigen Kryſtallen, wobei mehrere, an der ſchmalen Fläche zuſammengehäuft, gleichſam eine geſtreifte Tafel bilden. In kryſtalliſirtem Zuſtande iſt ſie luftbeſtändig, unvollkommen durchſichtig, ungefärbt und völlig geruchlos. Sie hat einen ſcharfen, angenehm ſauren, dem der Citronenſäure ähnlichen Geſchmack. Sie iſt in Waſſer leichtlöslich; 1 Th. kochendheiſses Waſſer löſt 2 Th. kryſtalliſirte Säure auf. Eine verdünnte Auflöſung zerſetzt ſich nach und nach, ſchimmelt und verwandelt ſich zum Theil in Eſſig (?). Auch in Alkohol iſt ſie auflöslich, mit welchem ſie ſich aber, wie es ſcheint, chemiſch zu einer beſondern Säure verbindet. Von Salpeterſäure wird ſie zu Oxalſäure oxydirt, und von Schwefelſäure ſoll ſie in Eſſigſäure verwandelt werden (?). Wird ſie im gelöſten Zuſtande mit Braunſtein oder Bleihyperoxyd deſtillirt, ſo verwandelt ſie ſich in Ameiſenſäure, Kohlenſäure und Waſſer. Sie ſchmilzt in der Hitze, und giebt bei der trocknen Deſtillation Waſſer, Eſſigſäure, brenzliches Oel, Kohlenſäuregas, Kohlenwaſſerſtoffgas, und eine eigene kryſtalliſirbare Säure, *brenzliche Weinſteinſäure* genannt; in der Retorte bleibt eine voluminöſe Kohle. Der Hauptcharakter der Weinſteinſäure iſt, daſs ſie die Kaliſalze, z. B. Salpeter, ſchwefelſaures Kali u. ſ. w., zerſetzt und mit den nicht zu ſehr verdünnten Auflöſungen derſelben Weinſtein (ſaures weinſteinſaures Kali) bildet, welcher ſich kleinkryſtalliſch ausſcheidet. Die kryſtalliſirte Säure beſteht nach *Berzelius* aus 2 At. Kohlenſtoff, $2\frac{1}{2}$ At. Waſſerſtoff, 5 At. Sauerſtoff und 1 At. Waſſer: die chemiſche Formel für ein Doppelatom derſelben iſt hiernach $C^4H^5O^{10} + 2$ Aq. Nach *Prout* und *Döbereiner* enthält die kryſtalliſirte Weinſteinſäre kein Hydratwaſſer; beide betrachten dieſelbe als $C^2H^3O^6 = 75$, und nehmen an, daſs das Waſſer, welches ſie, nach dem Neutraliſiren mit einigen baſiſchen Oxyden, in hoher Temperatur ausgiebt, erſt gebildet werde. Es ſcheint jedoch, daſs *Berzelius* Anſicht die richtigere ſey. Das Zeichen für die Weinſteinſäure iſt $\overline{T}$.

Prüfung. Die Weinsteinsäure muſs farblos, trocken, geruchlos und luftbeständig seyn. Wird sie an der Luft feucht, so enthält sie Schwefelsäure, deren Gegenwart von Chlorbaryum durch einen weiſsen Niederschlag angezeigt wird. Sie muſs beim Glühen unter dem Zutritte der Luft ohne Rückstand verbrennen, und sich in anderthalb bis 2 Theilen Waſſer und auch in rectificirtem Weingeist vollständig auflösen. Enthält sie schwefelsauren oder weinsteinsauren Kalk, so bleiben diese Salze beim Auflösen in Alkohol zurück. Die wäſſerige und mit destillirtem Waſſer verdünnte Auflösung darf weder durch Chlorbaryumauflösung getrübt oder weiſs gefällt, noch durch Hydrothionwaſſer gefärbt, werden. Ein geringer Gehalt an Gyps, der sich durch eine schwache Trübung der aufgelösten Säure beim Vermischen derselben mit aufgelöstem Chlorbaryum und aufgelöster Oxalsäure ankündigt, ist nicht nachtheilig. Ist die Weinsteinsäure rein und unverfälscht, so bilden 15 Gran derselben, in Waſſer gelöst, beim Vermischen mit einer Auflösung von eſſigsaurem Kali in Weingeist $18\frac{1}{2}$ bis 19 Gran Weinstein, der sich als ein krystallinisches Pulver ausscheidet.

Anwendung. Die Weinsteinsäure wird häufig als innerliches Arzneimittel, zu Limonadenpulver und in der Zeugdruckerei gebraucht. In der Chemie wendet man sie zur Entdeckung von Kalisalzen und zur künstlichen Bereitung der Ameisensäure an. Das Pulver zur Darstellung der schäumenden weinsauren Limonade besteht aus 75 Gran Weinsteinsäure, 42 Gran neutralem (säuerlichem) kohlensauren Natron und 1 bis $1\frac{1}{2}$ Loth Zucker.

Traubensäure. Eine merkwürdige Varietät der Weinsteinsäure wird in den Voghesen, wo man die Weinsteinsäure fabrikmäſsig bereitet, erhalten. Dieselbe wurde zuerst von *John* (s. deſſen Handwörterbuch der Chemie Bd. 4. S. 125.) beobachtet, und nachher von *Gay-Luſſac*, *Walchner*, *Geiger* u. A. näher untersucht. Sie erscheint in farblosen, durchsichtigen, schiefen, rhomboidischen Säulen mit abgestumpften Seitenkanten, oft auch nur in verworrenen Krystallen, die an der Luft etwas trübe werden und weiſs beschlagen. Sie ist geruchlos, und schmeckt wie Weinsteinsäure, löst sich aber schwerer, als diese, in Waſſer und nur in sehr geringer Menge in Weingeist auf (sie fordert zu ihrer Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur, nach *Geiger* 5,7, nach *Franz Döbereiner*, aber 7 Theile Waſſer). Ihre wäſſerige Lösung fällt sowohl den salz- und salpetersauren Kalk, als auch den in Waſſer gelösten Gyps, was die Weinsteinsäure nicht thut, und zersetzt die Kalisalze schneller, als diese, wobei ein dem Weinstein völlig analoges saures Salz gebildet wird. Sie wird übrigens, wie die Weinsteinsäure, von dem Hyperoxyde des Mangans und Bleis in Ameisensäure und Kohlensäure, und von einer groſsen Menge concentrirter Schwefelsäure, unter Mitwirkung gelinder Hitze, in Kohlenoxydgas verwandelt. Auch hat sie, nach *Berzelius* (s. *Geiger's* Magazin Bd. 31. S. 260.), die nämliche elementare Zusammensetzung und das nämliche Atomengewicht, wie die Weinsteinsäure, und verhält sich daher zu dieser, wie die geglühte Phosphorsäure zur ungeglühten

Säure, oder wie der kryſtalliſirte Rohrzucker zum Traubenzucker. — Die Traubenſäure ſoll ſehr oft in der Weinſteinſäure vorkommen, und man kann ſie daher als officinell betrachten.

Brenzliche Weinſteinſäure (*Acidum pyro-tartaricum*). Die bei der trocknen Deſtillation der Weinſteinſäure übergehende ſaure Flüſſigkeit, welche nach *Val. Roſe* (ſ. *Gehlen's* Journ. f. Chem. u. Phyſ. Bd. 3. S. 498 und Bd. 5. S. 713.) aus Eſſigſäure und einer eigenen kryſtalliſirbaren Säure beſteht, iſt officinell und bekannt unter dem Namen: *brenzliche Weinſteinflüſſigkeit* (*Liquor pyro-tartaricus*) oder *Weinſteingeiſt* (*Spiritus Tartari*). Man bereitet ſie in den Officinen nicht aus der Weinſteinſäure, ſondern aus dem gereinigten oder rohen Weinſtein. Dieſer wird in einer zur Hälfte angefüllten Retorte von Glas, Steinzeug oder Gufseiſen, welche mit einer geräumigen pneumatiſchen Vorlage verſehen iſt, der Einwirkung des allmählig verſtärkten Feuers eines Windofens ſo lange ausgeſetzt, bis nichts Flüſſiges mehr übergeht. Man muſs dabei die Vorlage ſtets kühl erhalten und das Gas, welches ſich entwickelt, durch eine kleine Röhre entweichen laſſen. Die übergegangene ſaure Flüſſigkeit wird von dem gleichzeitig mit übergegangenen empyreumatiſchen Oel durch wiederholtes Filtriren getrennt und unter obigem Namen in verſchloſſenen Gläſern aufbewahrt. Der Rückſtand in der Retorte — *Weinſteinkohle* genannt — beſteht aus kohlenſäuerlichem Kali und fein zertheilter Kohle; er kann entweder auf Kalium (ſ. S. 39), oder auf kohlenſäuerliches Kali, welches ſich durch Waſſer ausziehen läſst, benutzt werden. — Die brenzliche Weinſteinflüſſigkeit iſt klar (durchſichtig) und beſitzt eine bräunliche Farbe, einen brenzlichen Geruch und einen ſauren brenzlichen Geſchmack. Sie giebt beim gelinden Verdunſten *brenzliche Weinſteinſäure*, welche durch wiederholtes Löſen nnd Behandeln mit Kohlenpulver gereinigt werden kann. Die reine Säure kryſtalliſirt in weiſsen 4ſeitigen Nadeln und Schuppen, iſt geruchlos, ſchmeckt ſcharf ſauer, ſchmilzt in der Hitze, ſublimirt ſich ohne Veränderung, und fällt weder die Blei-, noch die Silberſalze, wohl aber das ſalpeterſaure Queckſilberoxydul. Wird ſie mit eſſigſaurer Bleiauflöſung vermiſcht, ſo ſetzen ſich aus derſelben nach einiger Zeit kleine nadelförmige Kryſtalle ab, welche ſich büſchelförmig zuſammenreihen. Mit Kali

bildet ſie ein neutrales (aber kein ſaures) Salz, welches zerflieſslich und in Alkohol auflöslich iſt; es fällt weder Baryt-, noch Kalkſalze, wohl aber die neutralen Bleiſalze. Die elementare Zuſammenſetzuug der brenzlichen Weinſteinſäure ſoll nach *Göbel* = $C^5H^6O^8$ ſeyn.

Prüfung. Wenn der *Liquor pyro-tartaricus* aus gereinigtem Weinſtein bereitet worden, ſo giebt er beim Verdunſten allezeit einen kryſtalliſir- und ſublimirbaren Rückſtand von brenzlicher Weinſteinſäure. Das Deſtillat vom rohen Weinſtein enthält aber blos brenzliche Eſſigſäure.

VIII. Benzoeſäure. *Acidum benzoicum.*

Synonyme. Benzoeblumen (*Flores benzoes*).

Geſchichte. Dieſe zuerſt von *Lichtenſtein* (ſ. *Crell's* n. Entdeckungen in d. Chem. Bd. 4. S. 9.) genau unterſuchte Säure wurde ſchon 1608 von *Blaise de Vigenere* (ſ. deſſ. Schrift: *Du feu et du ſel. Paris* 1608.) unter dem Namen *Benzoeblumen* beſchrieben. Sie wurde ſonſt nach der Vorſchrift von *Turquet de Moyerne* ſowohl durch Sublimation, als auch durch Deſtillation des Benzoeharzes dargeſtellt. *Scheele* zeigte aber im J. 1775 (ſ. deſſen ſämmtl. Schriften Bd. 2. S. 93.), daſs man alle im Benzoeharze enthaltene Säure am vortheilhafteſten durch Kochen deſſelben mit Kalkmilch educiren und aus dem dadurch gebildeten benzoeſauren Kalk durch Salzſäure fällen könne. *Göttling* (ſ. d. Almanach für Scheidek. und Apotheker. 1782. S. 160.) und *Gren* (ſ. *Crell's* neueſte Entdeckungen in der Chemie 8ter Th. S. 117.) wendeten dazu, ſtatt der Kalkmilch, eine Auflöſung von kohlenſäuerlichem Kali oder kohlenſäuerlichem Natron an, und fällten aus dieſer die Benzoeſäure mit Schwefelſäure. *Fiſcher* (ſ. deſſen Handb. d. pharmac. Praxis 1801. S. 24—34.), *Süerſen* (ſ. Berl. Jahrb. f. Pharmac. 1806. S. 121 ff), und *Bucholz* (Taſchenb. f. Scheidek. und Apotheker 1810. S. 50.) verbeſſerten das *Göttling*- und *Gren'ſche* Verfahren dadurch, daſs ſie die Bedingungen ausmittelten, unter welchen dabei die Benzoeſäure rein und in der gröſsten Menge erhalten wird. Noch andere Methoden der Eduction der Benzoeſäure ſollen unten angegeben werden.

Vorkommen und *Bildung.* Die Benzoeſäure findet ſich nicht bloſs im Benzoeharze (von *Styrax Benzoin*), ſondern auch in verſchiedenen andern Pflanzenſtoffen, z. B. im peruaniſchen und Tolu-Balſam, im Styrax, in der Vanille, dem Zimmt, Kalmus, der Birkenrinde, Toncabohne, und, nach *Vogel*, auch in mehreren Grasarten, ſo wie endlich im Urin der Pferde, Kameele und anderer Thierarten. Nach *Liebig's* Verſuchen (ſ. *Poggendorff's* Annalen Bd. 17. S. 389 ff.) iſt die Säure im Pferdeharn eine eigenthümliche, aus $NC^{10}H^{10}O^6$ zuſammengeſetzte, Säure — *Hippurſäure* — welche erſt durch Sublimation in Benzoeſäure verwandelt wird. Die Benzoeſäure bildet ſich auch, wenn ätheriſche Oele, namentlich Bittermandelöl, mit Sauerſtoffgas in Berüh-

rung stehen, und wenn Talg oder andere **Fettarten** der trocknen Destillation unterworfen werden.

Darstellung. Man stellt die Benzoesäure auf verschiedene Weise dar, und zwar

1) durch Sublimation, indem man gröblich zerstossenes Benzoeharz in einem flachen irdenen Gefäſse (oder auch in einem Schmelztiegel), welches mit einer hohen kegel- oder zuckerhutförmigen Tüte von Druck- oder Flieſspapier bedeckt ist, einige Stunden lang einer Temperatur ausſetzt, bei welcher das Harz schmilzt, aber noch keine Zersetzung erleidet. Die Säure sublimirt sich bei dieser Temperatur und legt sich in glänzenden Nadeln an das Papier an, von welchem sie nach beendigter Operation mit einem Federbart abgestrichen wird. *Hatchett* (s. *Gehlen's* Journ. Bd. 1. S. 585.) vermengt und erhitzt die Benzoe mit der Hälfte ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure.

2) Durch Digestion und Kochen des gepulverten Benzoeharzes mit Wasser, wodurch aber nur sehr wenig Säure gewonnen wird.

3) Durch Zersetzung einer concentrirten Benzoetinktur mit Wasser. *Bucholz* empfiehlt diese Methode als die vortheilhafteste, und beschreibt dieselbe folgendermaſsen:

Man übergieſse 1 Theil des zur Abscheidung der Benzoesäure bestimmten Benzoeharzes im gepülverten Zustande in einem gläsernen Kolben mit 4 Theilen Weinalkohol, setze das Gemisch 24—48 Stunden, oder so lange in Digestion, bis das Harz aufgelöst worden ist, reinige die entstandene Auflösung vom, dem Benzoeharze beigemengten, Sande, Spähnen und dergl. durchs Filtriren, wasche das Filter noch mit einigen Unzen Alkohol aus, und gebe die sämmtliche geistige benzoeharzhaltige Flüssigkeit entweder in den vorigen, vorher gereinigten, oder einen andern etwas geräumigen hohen Kolben (oder bei Behandlung von gröſsern Mengen, in eine völlig blanke kupferne Destillirblase), worin sich 12 Theile destillirtes Wasser befinden, unter anhaltendem Umrühren oder Schütteln zur Vereinigung des Ganzen zu einem gleichförmigen milchähnlichen Gemenge. Hierauf destillire man nach angefügtem Helme und Vorlage alles Geistige bis auf die letzte Spur über, gieſse nun noch heiſs die zurückgebliebene wäſ-

ſerige Auflöſung der Benzoeſäure, die ſich über dem an den Wänden und Boden des Kolbens oder der Blaſe anhängenden Harze befinden wird, durch ein Filter ab, und ſtelle ſie zum Kryſtalliſiren an einen kühlen Ort. Den harzigen Rückſtand im Kolben (oder in der Blaſe) löſe man, wenn man es der Mühe werth hält und die Abſicht hat, alle Benzoeſäure aus dem Harze abzuſcheiden, nochmals in 3 Theilen Alkohol auf, vermiſche die Auflöſung, wie vorhin, mit 9 Theilen Waſſer, deſtillire alsdann ebenfalls das Geiſtige davon ab, und gieſse den wäſſerigen Rückſtand noch heiſs durchs vorige Filter. Nach vollendeter Ausſcheidung der Benzoeſäure aus der erſten Auflöſung durch die erſte Kryſtalliſation vermiſche man die von der Säure abgegoſſene und durch ein Filter geſchiedene Flüſſigkeit mit der erhaltenen Auflöſung der zweiten Ausziehung des Benzoeharzes, verdunſte beide bis auf den achten Theil ihres Betrages, welches am beſten in einer Retorte oder Deſtillirblaſe veranſtaltet werden kann, weil man dadurch die verflüchtigte Flüſſigkeit, die einen Antheil Benzoeſäure enthält, aufheben und zu einer neuen Ausſcheidung der Säure aus dem Benzoeharze benutzen kann, gieſse die verdunſtete Flüſſigkeit in eine erwärmte porcellanene oder gläſerne Schale, ſtelle ſie zur Kryſtalliſation bei Seite, ſondere nach erfolgter Ausſcheidung die über der kryſtalliſirten Säure ſtehende Flüſſigkeit ab, und verfahre damit durchs Verdunſten und Kryſtalliſiren ſo lange, als ſich noch Säure ausſcheidet. Jetzt löſe man alle erhaltene Säure zur Reinigung von anhängenden Harz- oder Balſamtheilchen in 50 bis 60 Theilen deſtillirten Waſſers durch Sieden in einem ſilbernen, zinnernen oder gläſernen Gefäſse wieder auf, ſetze ſo viel, als ſie getrocknet betrug, friſch geglühte, gröblich gepülverte und von Staub und Aſche befreite Kohlen hinzu, laſſe ſie eine Viertelſtunde damit kochen, filtrire nun etwas davon ab und laſſe es erkalten. Sondern ſich daraus reine, weiſse, glänzende, langſpieſsige oder bandartige Kryſtalle ab, ſo kann die Reinigung der Säure als vollendet angeſehen werden; gegentheils ſetze man noch allmählig von ſolchem Kohlenpulver ſo lange hinzu, bis die ſich bei einer Probe ausſcheidende Säure die angeführte Beſchaffenheit hat. Iſt die Reinigung der Säure vollendet, ſo ſondere man durch ein dichtes Filter die Auflöſung vom Kohligen ab, und laſſe ſie langſam erkalten. Man wird dadurch die

schönsten, glänzendsten, weissesten Krystallen der Benzoesäure erhalten, und durch mehrmaliges Verdunsten und Krystallisiren der von den Krystallen abgeschiedenen Flüssigkeit alle Benzoesäure abscheiden können. Um möglichst alle Benzoesäure zu gewinnen, so ist es nöthig, das Kohlenpulver noch mit etwas siedendem Wasser auszuwaschen, alsdann aufs vorige Filter zu geben, und das Filter mit der von der ersten Krystallisation abgegossenen Flüssigkeit zu verdunsten.

Das in der Blase oder dem Kolben zurückgebliebene Benzoeharz ist beinahe noch völlig unverändert und kann nun auf mannigfaltige Weise zu Räucherwerken, Lacken und dergl. benutzt werden.

Die abdestillirten geistigen Flüssigkeiten können auch fernerhin auf einen Gehalt von mit verflüchtigter Benzoesäure benutzt werden, wenn sie durchs Rectificiren in Alkohol dargestellt und aufs Neue zur Ausziehung der Benzoesäure angewendet werden. Beim Rectificiren selbst kann man auf einen Benzoesäuregehalt des phlegmatischen Rückstandes ebenfalls Rücksicht nehmen. Durch dieses Verfahren gewinnt man aus 16 Unzen Benzoeharz 2 Unzen und noch darüber Benzoesäure.

4) Durch Digestion des gepülverten Benzoeharzes mit einer wässerigen Auflösung von kohlensäuerlichem Kali oder Natron, oder (nach *Döbereiner*) mit verdünnter Aetzammoniakflüssigkeit und nachherige Zersetzung des dadurch gebildeten benzoesauren Alkalis mit verdünnter Schwefelsäure. Diese Methode ist die gebräuchlichste, und wird auch von den Herausgebern der preuss. Pharmacopoe vorgeschrieben. Man vermengt nach dieser Vorschrift 24 Unzen gepülverte Benzoe mit 9 Unzen zerriebenem kohlensäuerlichen Natron, und rührt das Gemeng in einer Porzellanschale mit gemeinem Wasser zu einem Brei an. Man digerirt die breiartige Masse 24 Stunden lang, wobei dieselbe öfters umgerührt und das verdampfte Wasser ersetzt werden muss, verdünnt sie dann mit 18 Pfund gemeinen Wassers, und kocht sie damit in einem zinnernen Kessel so lange, bis nur noch etwa 12 Pfund Flüssigkeit übrig sind. Diese aus benzoesaurem und benzoeharzhaltigem kohlensäuerlichen Natron bestehende Flüssigkeit wird hierauf von dem Harze abgegossen, filtrirt und so lange mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, bis das überschüssige kohlen-

säuerliche Natron beinahe gesättigt ist, wodurch die in diesem aufgelöst gewesenen Harztheile ausgeschieden werden. Man filtrirt die Flüssigkeit (oder kocht erst dieselbe, nach *Fischer's* Vorschrift, mit etwas gröblich gepulverter frisch ausgeglühter Holzkohle, oder gereinigter Knochenkohle, seihet sie durch Leinewand, und klärt sie kochend mit Eiweiſs ab, wodurch die in ihr fein zertheilt herumschwimmenden Harz- und Kohlentheilchen abgesondert werden) abermals, verdunstet sie auf 6 Pfund und setzt ihr, während sie noch heiſs ist, aufs Neue so viel verdünnte Schwefelsäure hinzu, daſs die Menge der im Ganzen verbrauchten, aus 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser bestehende Säure, 24 Unzen beträgt. Man läſst jetzt die Flüssigkeit allmählig erkalten, damit die durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Benzoesäure herauskrystallisire. Man sammelt die Krystalle auf einem linnenen Colatorium und dunstet die abgegossene Lauge so oft ab, als noch schuppenförmige Krystalle von Benzoesäure entstehen. Die sämmtliche krystallisirte Säure wird hierauf durch Waschen mit kleinen Mengen kalten Wassers von der anhängenden Mutterlauge, welche schwefelsaures Natron und etwas freie Schwefelsäure enthält, sorgfältig befreit, auf Papier getrocknet und aufbewahrt. Sollte die so gewonnene Säure nicht ganz farblos erscheinen, so muſs sie durch nochmaliges Auflösen und Krystallisiren, oder, noch besser, durch Sublimation gereinigt werden. Man vermengt sie im letzten Falle mit $\frac{1}{8}$ oder etwas weniger Kohlenpulver und erhitzt das Gemeng in einem Glaskolben bei dem gelindesten Kohlenfeuer bis zu der Temperatur, bei welcher die Benzoesäure die Dampfform annimmt. Man stellt den Kolben etwas schief, damit die sublimirte Säure nicht auf den Boden zurückfalle, und verschlieſst seine Mündung lose mit Papier. Wenn der obere Theil des Kolbens mit glänzenden Krystallnadeln gefüllt erscheint, so entfernt man ihn vom Feuer, nimmt das Sublimat heraus, und erhitzt dann die auf dem Boden liegende Masse von neuem, was man so oft und so lange wiederholt, bis endlich kein Sublimat mehr erscheint. (*Bucher* (s. *Buchner's* Repertor. Bd. 15. S. 438) gewahrte, als er die Sublimation der mit Kohlenpulver gemengten Benzoesäure in einem mit einem hohen Cylinderglas bedeckten porcellanenen Suppenteller auf einem sehr heiſsen Stubenofen unternahm, eine so starke Phos-

phorescenz der ſich ſublimirenden Säure, daſs die Kryſtalle ſich fortdauernd als feurige Funken darſtellten. Ganz ähnliche Lichterſcheinungen hat man bei der Kryſtalliſation des ſchwefelſauren Kalis und anderer Salze beobachtet.) Hat man die Abſicht, die Benzoeſäure durch Sublimation zu reinigen, ſo ſtellt man dieſelbe nicht kryſtalliſch dar, ſondern man verdunſtet die nach obiger Vorſchrift gewonnene, vom aufgelöſten Benzoeharz befreite Auflöſung des benzoeſauren Natrons noch weiter, etwa bis auf 3 Pfund, und vermiſcht ſie erſt nach ihrem Erkalten mit Schwefelſäure, wodurch die Benzoeſäure augenblicklich als ein weiſser voluminöſer Niederſchlag ausgeſchieden wird. Die gefällte Säure wird dann durch Auspreſſen und nachheriges Waſchen mit kaltem Waſſer von aller beigemengten ſalzigen Flüſſigkeit befreit und, nach dem Trocknen, der Sublimation unterworfen.

Erklärung. Die Benzoeſäure iſt in dem Benzoeharze theils frei, theils gebunden vorhanden. Da ſie flüchtig und auch in heiſsem Waſſer löslich iſt, ſo kann der freie Theil derſelben ſowohl durch Sublimation, als auch durch wiederholtes Digeriren des Harzes mit heiſsem Waſſer geſchieden und iſolirt dargeſtellt werden. — Beim Vermiſchen der weingeiſtigen Löſung des Benzoeharzes mit Waſſer und Abdeſtilliren des Weingeiſtes ſcheidet ſich das Harz in Klumpen aus, die Säure bleibt aber in dem heiſsen Waſſer aufgelöſt und ſcheidet ſich erſt beim Erkalten der heiſs filtrirten Flüſſigkeit kryſtalliſch aus. — Wird das Benzoeharz bei einer Temperatur, bei welcher dieſes nicht ſchmilzt, mit der Auflöſung eines reinen oder kohlenſäuerlichen Alkalis behandelt, ſo tritt alle Benzoeſäure an die alkaliſche Subſtanz und bildet damit ein leichtlösliches Salz, welches auf Zuſatz einer ſtärkeren Säure wieder zerſetzt wird, wobei die Benzoeſäure ſich kryſtalliniſch oder pulverförmig ausſcheidet.

Eigenſchaften. Die Benzoeſäure kryſtalliſirt in etwas biegſamen, weiſsen, durchſcheinenden, perlmutterglänzenden Nadeln oder Schuppen (Blättchen), welche in der Luft beſtändig ſind. Sie riecht gewöhnlich nach Vanille (ſoll aber in chemiſch-reinem Zuſtande geruchlos ſeyn), ſchmeckt ſchwach ſäuerlich oder ſtechend ſüſslich und erregt im Halſe ein ſcharfes und brennendes Nachgefühl. Sie ſchmilzt leicht in der Wärme und ſublimirt ſich bei gelinder Hitze in verſchloſſenen Gefäſsen, ohne zerſetzt zu werden. Wird ſie an der Luft erhitzt, ſo verflüchtigt ſie ſich in weiſsen, ſtark riechenden und zum Huſten reizenden Dämpfen, die ſich leicht entzünden und mit heller

Flamme verbrennen. Sie löst sich in 200 Th. kalten und in 20 Th. kochenden Wassers auf. Die heiss bereitete und gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer weissen fettähnlichen Masse, die aus kleinen nadelförmigen Krystallen besteht, aus welchen sich das nur noch mit einer kleinen Menge von Benzoesäure begabte Wasser leicht herauspressen läfst. Im Alkohol löst sie sich leicht und in grosser Menge auf. Auch von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure wird sie aufgelöst, durch Zusatz von Wasser aber ohne alle Veränderung wieder abgeschieden. Im gelösten Zustande ist sie flüchtiger, als im trocknen (weil die Dämpfe des Lösungsmittels ihre Tension erhöhen) und sie verflüchtigt sich daher in beträchtlicher Menge, wenn ihre Auflösungen kochend abgedampft werden. Ihre elementare Zusammensetzung ist nach *Berzelius* $= C^{7\frac{1}{2}} H^6 O^3$ und ihr Atomengewicht $= 120$.

Prüfung. Diese ergiebt sich von selbst aus den angeführten Eigenschaften der Benzoesäure. Ist sie gelb oder bräunlich gefärbt, so enthält sie noch harzige Theile. Sie muss beim Erhitzen in einem Löffel leicht schmelzen und sich ganz verflüchtigen, und beim Schütteln mit Alkohol sich leicht und vollständig auflösen: bleibt ein Rückstand, so enthält sie fremdartige Stoffe. *Wurzer* und *Winkler* fanden Benzoesäure, welche mit Gyps verfälscht war. Hängen ihr von der Bereitung noch salzige Theile, z. B. Chloride oder schwefelsaure Salze, an, so lassen sich diese durch kaltes destillirtes Wasser ausziehen und durch Prüfung des filtrirten Wassers mit Silber- und Barytauflösung entdecken.

Anwendung. Die Benzoesäure wird innerlich als Arznei- und äusserlich als Schönheitsmittel in der sogenannten *Jungfernmilch* (*Magisterium Benzoës*) angewendet. In der Chemie bedient man sich ihrer oder vielmehr ihrer neutralen Verbindung mit Natron oder Ammoniak als reagirendes und fällendes Mittel für Eisenoxydsalze.

Hippursäure. Der Pferdeharn giebt, mit Salzsäure im Ueberschuss vermischt, nach einiger Zeit einen gelblichbraunen krystallinischen Niederschlag, welchen *Fourcroy* und *Vauquelin* für Benzoesäure gehalten. *Liebig* kochte diesen Niederschlag mit Kalkmilch, setzte der abfiltrirten Flüssigkeit kochend so lange eine Auflösung von Chlorkalk zu, bis der unangenehme Harngeruch verschwunden war, fügte alsdann Thierkohle hinzu, bis sie farblos erschien und vermischte hierauf die filtrirte heisse Flüssigkeit mit reiner Salzsäure, so dass sie stark reagirte und liess sie nun langsam erkalten. Nach dem Erkalten fanden sich blendendweisse, 2 bis 3 Zoll lange, ziemlich dicke, zum Theil durchsichtige Säulen, welche sich bei näherer Untersuchung als eine eigenthümliche Säure zu erkennen gaben. Diese Säure,

welche *Liebig Hippurſäure* nennt, iſt geruchlos, ſchmeckt ſchwach ſäuerlichſalzig, hintennach wenig kratzend, iſt weniger löslich in Waſſer als Benzoeſäure, ſchmilzt in der Hitze und wird ſchwarz, wobei ſich, unter Entwickelung eines ſtarken Geruchs nach Blauſäure, ein kryſtalliniſches Sublimat bildet, und eine groſse Menge einer poröſen Kohle zurückbleibt. Das Sublimat iſt Benzoeſäure, verbunden mit Ammoniak, von welchem ſie durch Behandlung mit ſchwacher Salzſäure befreit werden kann. Die elementare Zuſammenſetzung der Hippurſäure iſt nach *Liebig* = $NC^{10}H^{10}O^{6}$ und das Atomengewicht derſelben 192.

IX. Gallusſäure und Gerbeſäure. *Acidum gallicum et tannicum.*

Synonyme. Galläpfelſäure und Gerbeſtoff (*Tannin*)

Darſtellung. Dieſe 2 Säuren ſind für ſich nicht officinell, finden ſich aber in vielen officinellen Pflanzenkörpern. Sie kommen faſt immer mit einander verbunden vor und zwar in den meiſten adſtringirenden Vegetabilien, vorzüglich aber in den Galläpfeln. Werden dieſe im gepülverten Zuſtande kalt, mit Waſſer oder Weingeiſt, extrahirt und wird das flüſſige Extrakt, nachdem es filtrirt worden, bei gelinder Wärme bis zur Trockne abgedampft, ſo erhält man eine ſpröde, glänzende, braune Materie von höchſt zuſammenziehendem Geſchmack. Dieſe Materie, ehemals *zuſammenziehendes Pflanzenprincip* (*Principium adſtringens*) genannt, iſt eine (mechaniſche) Verbindung von Gallusſäure und Gerbeſäure (vermengt mit etwas Schleim oder Harz und ulminartigem Extraktivſtoff). Es iſt ſchwer, dieſe 2 Säuren von einander zu trennen und jede derſelben chemiſch-rein darzuſtellen. Man kann zwar nach *Richter's* Erfahrung aus dem völlig ausgetrockneten und gepülverten Galläpfelextrakt einen Theil der Gallusſäure mit abſolutem Alkohol ausziehen, aber es bleibt ein groſser Theil derſelben in der unaufgelöſten Gerbeſäure zurück. Vollkommener laſſen ſich beide Säuren durch Baryterde von einander trennen. Dieſe bildet nämlich, wie zuerſt *Hy. Davy* gezeigt hat, mit der Gerbeſäure eine in Waſſer unauflösliche Verbindung, mit der Gallusſäure aber ein Salz, welches (bei einem ſchwachen Ueberſchuſs von Säure) leichtauflöslich iſt. Kocht man daher einen kalten Aufguſs von Galläpfeln mit kohlenſaurer Baria, oder ſättigt man denſelben genau mit Aetzammoniak ſo, daſs die Flüſſigkeit vollkommen neutral wird, oder noch ein wenig ſauer reagirt, und vermiſcht man dieſe nachher ſo lange mit einer Auflöſung von eſſigſaurer Baria, als noch ein Niederſchlag entſteht, ſo erhält man gerbeſaure und gallusſaure Baria, welche durch Filtriren von einander getrennt werden. Die gerbeſaure Baria wird dann mit kaltem Waſſer gewaſchen, hierauf in Eſſigſäure aufgelöſt und die Auflöſung, nachdem ſie filtrirt worden, mit Bleieſſig vermiſcht, wodurch gerbeſaures Bleioxyd gebildet wird. Das Filtrat, welches die gallusſaure Baria enthält, wird mit einer Auflöſung von Bleizucker niedergeſchlagen, wodurch gallusſaures

Bleioxyd entſteht. Beide Niederſchläge werden hierauf mit deſtillirtem Waſſer ausgewaſchen, noch feucht in Waſſer zerrührt, und durch Schwefelwaſſerſtoffgas zerſetzt. Man erhält auf dieſe Art aus dem gerbeſauren Bleioxyd eine waſſerklare Auflöſung von Gerbeſäure und aus dem gallusſauren Bleioxyd eine farbloſe Auflöſung von Gallusſäure. Man filtrirt beide Auflöſungen von dem entſtandenen Schwefelblei ab und verdunſtet jede derſelben bei gelinder Wärme, erſtere bis zur Trockne, letztere aber bis zum Kryſtalliſationspunkte. — Die Gallusſäure iſt ſublimirbar und läſst ſich daher auch durch mäſsiges und langſames Erhitzen der gepülverten Galläpfel als ein weiſses kryſtalliniſches Sublimat darſtellen. In der gröſsten Menge erhält man dieſelbe, wenn man einen kalt bereiteten wäſſerigen Aufguſs von Galläpfeln in einem locker (mit Papier) bedeckten Gefäſse mehrere Monate lang ſtehen und verſchimmeln läſst; die Gerbeſäure wird dadurch zerſtört, und die Gallusſäure ſcheidet ſich in Kryſtallen ab, die man durch Auflöſen in kochendheiſsem Waſſer (oder verdünnter Eſſigſäure) und nachmaliges Kryſtalliſiren reinigen kann. *Doebereiner* findet ſo eben, daſs ſich die Gallusſäure aus einem (mit etwas concentrirter Eſſigſäure vermiſchten) Aufguſs von Galläpfeln durch bloſses Schütteln deſſelben mit Aether abſcheiden läſst. Dieſe Flüſſigkeit nimmt bloſs die Gallusſäure und etwas Eſſigſäure auf, läſst aber die (im Waſſer aufgelöſte) Gerbeſäure zurück. Iſt der Galläpfelaufguſs von dünner Syrupsconſiſtenz, ſo bildet ſich beim Schütteln deſſelben mit Aether auch eine balſamartige Verbindung von Gerbeſäure und Aether, die auf der wäſſerigen Flüſſigkeit ſchwimmt, ſich aber nicht in dem überſtehenden gallusſäurehaltigen Aether auflöſt und daher von dieſem leicht getrennt werden kann. Aus gepülvertem Catechu löſt Aether eine farbloſe, kryſtalliſirbare eiſengrünende Gerbeſäure auf. — Eine ziemlich reine Gerbeſäure wird erhalten, wenn man zerſtoſsene Traubenkerne mit Weingeiſt digerirt und dann die geiſtige Flüſſigkeit bis zur Trockne abdampſt. Das durch Schütteln mit Aether von der Gallusſäure befreite Galläpfelextrakt kann ebenfalls als ziemlich reine Gerbeſäure betrachtet und als ſolche benutzt werden. Noch mehrere andere Methoden, die Gallusſäure und Gerbeſäure von einander zu trennen und jede derſelben iſolirt darzuſtellen, findet man in *Berzelius* und *Fechner's* Lehrbüchern der organiſchen Chemie beſchrieben.

Eigenſchaften. Die Gallusſäure kryſtalliſirt in feinen, weiſsen Nadeln, die an der Luft beſtändig ſind. Sie iſt in hoher Temperatur flüchtig und läſst ſich daher ſublimiren, wobei ſie ſich zu einer ſchneeweiſsen, blättrigen, kryſtalliniſchen Maſſe anſetzt. Sie iſt geruchlos und ſchmeckt vor der Sublimation anfangs ſchwachſauer, dann herbe zuſammenziehend, nach der Sublimation aber nur noch bitter. Sie löſt ſich in 2 bis 3 Theilen kochenden und 24 Theilen kalten Waſſers auf. In Weingeiſt iſt ſie leichter löslich, als in Waſſer. Sie ſchlägt Queckſilber, Silber

und Gold aus ihren ſalzigen Auflöſungen metalliſch nieder, fällt die in Waſſer aufgelöſten Salze des Antimonoxyds, des Zinnoxyduls und des Bleioxyds *weiſs*, und färbt die Eiſenauflöſungen dunkelpurpurroth oder violblau, je nachdem das Eiſen mehr oder weniger oxydirt iſt. Sie bildet endlich mit den Alkalien und alkaliſchen Erden eigene Salze, deren Auflöſung an der Luft ſehr bald eine grüne Farbe annimmt, welche bisweilen ins Blaue oder Braune übergeht. Iſt ein Ueberſchuſs von Alkali vorhanden, ſo wird die Auflöſung nach und nach ganz dunkelbraun und undurchſichtig, und man findet dann die Gallusſäure in Ulmin (Humusſäure) verwandelt. Dieſe Verwandlung iſt das Reſultat eines Oxydationsprozeſſes, in welchem 1 Atom Gallusſäure aus der Luft 3 Atome Sauerſtoff aufnimmt. Dieſer verbindet ſich mit dem Waſſerſtoff der Säure zu Waſſer und verwandelt dadurch letztere in Ulmin. Die Gallusſäure iſt nach *Berzelius* $C^3H^3O^3$, hat alſo die Zahl 63.

Die Gerbeſäure (von den meiſten Chemikern *Gerbeſtoff* genannt) erſcheint im reinſten Zuſtande als eine farbloſe oder blaſsgelbe, durchſichtige, unkryſtalliſirbare, leicht zerreibliche Maſſe, welche in Waſſer, in wäſſerigem und abſolutem Alkohol und in Aether auflöslich iſt (aber, nach *Doebereiner's* Erfahrung, vom Waſſer ſtärker, als vom Aether angezogen wird). Sie iſt geruchlos, ſchmeckt rein zuſammenziehend, ohne alle Bitterkeit, und röthet ſtark das Lackmuspapier. Ihre merkwürdigſten Eigenſchaften beſtehen darin, daſs ſie mit den Eiſenoxydſalzen eine ſchwarzblaue Verbindung, die färbende Subſtanz der gewöhnlichen Dinte, bildet, und daſs ſie ſich mit thieriſchem Leim (Gelatin) zu einer in Waſſer und Weingeiſt unauflöslichen elaſtiſch-zähen Subſtanz (zu Leder) verbindet. Beide Stoffe, der Leim und die Gerbeſäure, ziehen ſich einander ſo ſtark an, daſs ſie ſich gegenſeitig aus ihren höchſt verdünnten Auflöſungen niederſchlagen, und man wendet daher den einen derſelben zur Entdeckung und quantitativen Beſtimmung des andern an; der Niederſchlag beſteht in völlig ausgetrocknetem Zuſtande aus 0,46 Gerbeſäure und 0,54 Gelatin. Die Gerbeſäure fällt auch die Auflöſungen von Stärke (Amylon) von Eiweiſs und Pflanzenleim, und verbindet ſich mit allen bis jetzt bekannten organiſchen Salzbaſen zu höchſt ſchwerauf-

löslichen Verbindungen, welche ſich gewöhnlich als weiſse Niederſchläge darſtellen. Dieſe Verbindungen unterſcheiden ſich von vielen andern Niederſchlägen der Gerbeſäure mit organiſchen Stoffen durch ihre Auflöslichkeit in Alkohol. Die Gerbeſäure hat überhaupt eine ſo groſse Neigung, ſich mit anderer Materie zu verbinden, daſs ſie von den meiſten Säuren, Alkalien, alkaliſchen Erden und Erzmetalloxyden aus ihrer Auflöſung in Waſſer zu ſchwer - oder unauflöslichen Verbindungen gefällt wird.

Anmerkung. Es giebt Gerbeſäure, welche die Eiſenoxydſalze nicht blau, ſondern grün oder grau fällt und man unterſcheidet daher zwei Hauptmodificationen derſelben, nämlich *eiſenblaufällende* und *eiſengrünfällende Gerbeſäure.* Die erſtere findet ſich in allen Gattungen der *Icoſandria*, z. B. *Prunus*, *Punica*, *Amygdalus*, *Roſa*, *Geum*, *Potentilla*, ferner in *Polygonum Bistorta*, *Arbutus Uva urſi*, *Populus*, *Quercus etc.* Die andere iſt in den verſchiedenen Chinarinden, im Catechu, Kino, in den unreifen Wallnüſſen und vielen andern Pflanzenſtoffen enthalten: der durch Aether aus Catechu gezogene Gerbeſtoff reagirt nicht ſauer und kryſtalliſirt in milchweiſsen Körnern von der Form des Traubenzuckers. Als officinelle Präparate dieſer 2 Varietäten der Gerbeſäure ſind zu betrachten 1) die *Gallustinktur* (bereitet durch Digeriren von 1 Theil gepülverter Galläpfel mit 6 Theilen Weingeiſt), welche als Reagens für Eiſenſalze und Gelatin gebraucht wird, und 2) die *Kino* - und *Catechutinktur*, welche als Arzneimittel angewendet werden.

X. Chinaſäure. *Acidum kinicum.*

Vorkommen und Darſtellung. Dieſe im J. 1785 von *Hermbſtädt* (ſ. *Crell's* Annal. 1785. Bd. 1. S. 115.) entdeckte, dann von *Vauquelin* (ſ. Berlin. Jahrb. f. Pharmac. 1808. S. 47.) und neuerlichſt von *Henry* und *Pliſſon* (ſ. *Geiger's* Magazin Bd. 30. S. 83.) näher unterſuchte Säure kommt in den verſchiedenen Arten der Chinarinde, mit Kali, Kalk, Chinin und Cinchonin verbunden vor. Sie kann am leichteſten bei der Darſtellung des Cinchonins oder Chinins, d. h. aus der von der Zerſetzung des ſchwefelſauren Chinaauszuges mit Kalk zurückbleibenden Flüſſigkeit, welche chinaſauren Kalk, etwas Gyps und farbige extraktive Stoffe enthält, gewonnen werden. Dieſe Flüſſigkeit wird bis zur Syrupsdicke abgedampft und mit der 5fachen Gewichtsmenge höchſt rectificirten Weingeiſtes vermiſcht, wodurch der chinaſaure Kalk niedergeſchlagen wird. Der von der überſtehenden Flüſſigkeit getrennte Niederſchlag wird einigemal mit Weingeiſt ausgewaſchen, dann in einer kleinen Menge Waſſer aufgelöſt und die Auflöſung, nachdem ſie wieder bis zur Syrupsdicke abgedampft worden, an einem mäſsig war-

men Orte der Kryſtalliſation überlaſſen. Man erhält auf dieſe Art nach einiger Zeit eine dicke körnige Maſſe von chinaſaurem Kalk, die durch Auspreſſen von dem Flüſſigen getrennt und durch wiederholte Auflöſen und Kryſtalliſiren gereinigt werden muſs. Man löſt dann die reinern Kryſtalle in Waſſer auf, fällt die Auflöſung mit Bleieſſig (baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd), wäſcht den Niederſchlag, welcher baſiſch chinaſaures Bleioxyd iſt, mit Waſſer aus, vermengt denſelben mit Waſſer und leitet in das Gemeng ſo lange einen Strom von Schwefelwaſſerſtoffgas, bis alles mit der Chinaſäure verbundene Bleioxyd in Schwefelblei verwandelt iſt. Man erhält auf dieſe Art eine Auflöſung von Chinaſäure in Waſſer, die von dem Schwefelblei abfiltrirt und bei gelinder Wärme bis zur Syrupsdicke abgedampft wird. — *Vauquelin* ſcheidet die Chinaſäure aus einem Kalkſalze derſelben mit Oxalſäure ab, von welcher man der Auflöſung ſo viel zuſetzt, als zur Fällung des Kalks gerade erforderlich iſt. Aber die nach dieſer Methode dargeſtellte Säure iſt nur ſelten chemiſch rein.

Eigenſchaften. Die Chinaſäure ſtellt, nach *Berzelius*, einen nicht kryſtalliſirbaren ſcharfſauren Syrup dar: nach *Vauquelin*, *Henry* und *Pliſſon* kryſtalliſirt dieſelbe (wahrſcheinlich in ihrem noch mit etwas Kali verbundenen Zuſtande) in zarten, durchſichtigen Blättchen von ſtarkſaurem Geſchmack. Sie iſt nicht flüchtig: bei der trocknen Deſtillation giebt ſie Waſſer, welches eine eigenthümliche Säure, *brenzliche Chinaſäure*, aufgelöſt enthält, empyreumatiſches Oel und als Rückſtand eine poröſe Kohle. Sie löſt ſich leicht in Waſſer und Weingeiſt auf. Mit den Alkalien und alkaliſchen Erden bildet ſie Salze, welche ſich leicht in Waſſer, aber nicht in Alkohol auflöſen und ſich auch dadurch auszeichnen, daſs ſie nicht von neutralen Blei- und Silberſalzen, ſondern nur von *baſiſchen* Bleiſalzen gefällt werden. Die elementare Zuſammenſetzung der Chinaſäure ſoll, nach *Henry* und *Pliſſon*, $= C^5H^{10}O^{15}$ und das Atomengewicht derſelben = 190 ſeyn (?).

Die brenzliche Chinaſäure ſchieſst beim Erkalten ihrer concentrirten Auflöſung in ſtrahligen, divergirenden, farbloſen Kryſtallen an und bildet mit den Alkalien und alkaliſchen Erden leichtauflösliche, mit Blei- und Silberoxyd aber ſchwerauflösliche Salze. Ihr Hauptcharakter beſteht darin, daſs ſie mit ſchwefelſaurem Eiſenoxydul einen ſchönen grünen Niederſchlag giebt.

Die Chinaſäure iſt nicht officinell, findet ſich aber verbunden mit Kali, Kalk, Chinin und Cinchonin in dem wäſ-

ſerigen Auszuge der Chinarinde, welcher ſo häufig als Arzneimittel dargeſtellt wird. *Henry* und *Pliſſon* glauben, daſs die Chinaſäure die mediciniſche Wirkſamkeit des Chinins mehr erhöhe, als jede andere Säure und empfehlen daher das reine chinaſaure Chinin als Arzneimittel.

XI. Mohnſäure. *Acidum papavericum.*

Synonyme. Mekonſäure, Opiumſäure.

Vorkommen und *Darſtellung.* Dieſe Säure wurde 1805 von *Sertürner* (ſ. *Trommsdorff's* Journ. d. Pharm. Bd. 13. St. 1. S. 234. und Bd. 14. St. 1. S. 47.) entdeckt. Sie findet ſich im Opium, verbunden mit Morphin, woraus ſie, gelegentlich bei der Darſtellung des Morphins, auf folgende Art abgeſchieden wird. Das Opium wird mit heiſsem Waſſer ausgezogen und der Auszug ſo lange mit Aetzammoniakflüſſigkeit vermiſcht, bis kein Niederſchlag mehr entſteht. Die Flüſſigkeit wird dann von dem Niederſchlag, welcher Morphin iſt, abfiltrirt und mit einer Auflöſung von Chlorbarium gefallt. Dieſer (zweite) Niederſchlag iſt mohnſaure Baria, vermengt mit extraktiven und harzigen Theilen, welche durch Waſchen mit kaltem Waſſer und nachheriges Kochen mit ſchwachem Weingeiſt entfernt werden müſſen, worauf der Rückſtand, die mohnſaure Baria, mit gewäſſerter Schwefelſäure 24 Stunden lang digerirt und die ſaure Flüſſigkeit zur Kryſtalliſ·tion abgedampſt wird. — *Vogel* kocht 60 Th. der trocknen mohnſauren Baria mit 24 Th. concentrirter Schwefelſäure und 100 bis 200 Th. Waſſer und befördert die filtrirte Flüſſigkeit zur Kryſtalliſation. Die kryſtalliſirte Säure enthält noch extraktive Theile, und beſitzt daher eine gelbbraune Farbe; ſie iſt in hoher Temperatur ſo flüchtig, wie die Benzoeſäure und kann daher durch Sublimation (bei ſehr gelinder, lang fortgeſezter Hitze) gereinigt werden.

Eigenſchaften. Die ſublimirte Mohnſäure erſcheint in weiſsen langen Nadeln, welche luftbeſtändig ſind, bei + 120° Celſ. ſchmelzen, und ſich leicht in Waſſer und Alkohol auflöſen. Die Auflöſung dieſer Säure ſchmeckt anfangs ſauer, hintennach unangenehm bitter und verhält ſich gegen die Eiſenoxydſalze wie die Schwefelblauſäure; ſie färbt nämlich dieſe (und nach *Vogel* auch die Dinte und das damit Geſchriebene) *blutroth.* Ihre elementare Zuſammenſetzung und Sättigungscapacität iſt noch nicht ausgemittelt.

Senfſäure. Eine in ihrer elementaren Zuſammenſetzung der Schwefelblauſäure und ihrem Verhalten gegen die Eiſenoxydſalze dieſen und der Mohnſäure analoge Säure findet ſich in dem Samen verſchiedener Luciferen, namentlich in dem gelben Senfſamen, in dem Samen von Meerrettig, Rothkohl, Rüben u. ſ. w., woraus ſie durch Deſtillation mit Waſſer abgeſchieden werden kann.

XII. Gallertſäure. *Acidum pecticum.*

Synonyme. Pektiſche Säure, Gerinnſelſäure.

Geſchichte und Vorkommen. Die früher unter dem Namen *Pflanzengallerte* bekannte Subſtanz iſt von *Braconnot* (ſ. *Schweigger's* Journ. N. R. Bd. 14. S. 141.; Berl. Jahrb. f. Pharmac. 1826. S. 129., und *Geiger's* Magazin für Pharm. Bd. 11. S. 254 u. Bd. 14. S. 364.) als eine Säure erkannt und näher unterſucht worden. Sie iſt im Pflanzenreiche faſt allgemein verbreitet und findet ſich in den meiſten Theilen der Pflanzen, wie in Wurzeln, in Holz, in Rinden, Stängeln, Blättern und Früchten, woraus ſie durch Kochen mit Waſſer, welches etwas Aetzkali oder neutrales kohlenſaures Kali oder Natron aufgelöſt enthält, extrahirt werden kann. Diejenigen Pflanzen, welche die Gallertſäure an Kalk gebunden enthalten, müſſen zuvor mit ſalzſäuerlichem Waſſer behandelt werden, wodurch der gallertſaure Kalk zerſetzt und die Gallertſäure auflöslich gemacht wird. *Braconnot* erhielt dieſe Säure zuerſt aus den Wurzelknollen der *Dahlia* und den Erdäpfeln, ſpäter aus dem Sellerie, und nachher fand er ſie in allen fleiſchigen Wurzeln, welche er unterſuchte. So fand er ſie in den Rüben, Möhren, den Wurzeln von *Phytulacca*, Scorzoneren, Gichtroſen, *Phlomis tuberoſa*, Grindwurzel, Filipendel, Zwiebeln; ferner in den Stängeln und Blättern krautartiger Gewächſe, in den Rinden der Bäume, in den Sägeſpänen von Ahorn, in den Aepfeln, Birnen, Pflaumen, in den Früchten der Cucurbitaceen u. ſ. w.

Darſtellung. Die Gallertſäure kann am leichteſten und auf die wohlfeilſte Art aus den Möhren oder gelben Rüben erhalten werden. Man zerreibt dieſe auf einem Reibeiſen zu Muſs, preſst den Saft aus und ſpült den Rückſtand mit reinem (deſtillirten oder Regen-) Waſſer, welches keinen Kalk enthält, ſo lange bis dieſes farblos abläuft. Dann rührt man 50 Theile der ſo gereinigten und ausgepreſsten Maſſe mit 300 Th. reinen Waſſers an, ſetzt derſelben unter Umrühren eine Auflöſung von 1 Th. Aetzkali, oder 2 Th. neutralem kohlenſauren Kali zu und kocht das Gemeng $\frac{1}{4}$ Stunde, oder ſo lange, bis eine herausgenommene Probe der Flüſſigkeit beim Vermiſchen mit einer ſchwachen Säure zur Gallerte gerinnt, worauf das Gemeng kochendheiſs durch Leinwand geſeiht und die rückſtändige Maſſe ausgepreſst wird. Die geſeihte und ausgepreſste ſchleimige Flüſſigkeit iſt eine Auflöſung von gallertſaurem Kali; man vermiſcht ſie nach dem Erkalten mit ſo viel reiner, geruchloſer Salzſäure, als zur Sättigung des zu ihrer Bildung verwendeten Alkalis erforderlich iſt und behandelt die

dadurch gefällte Gallertsäure so lange mit kaltem Wasser, bis dieses ganz geschmacklos abläuft. Oder man fällt die Auflösung des gallertsauren Alkalis mit einer sehr verdünnten Auflösung von Chlorcalcium, süſst den in Gestalt einer dicken Gallerte ausgeschiedenen gallertsauren Kalk mit Wasser aus und kocht dann denselben einige Minuten lang mit Wasser, das mit ein wenig geruchloser Salzsäure schwach angesäuert worden ist, wodurch der Kalk ausgezogen und die Gallertsäure in Freiheit gesetzt wird, die dann nach dem Erkalten durch Behandlung mit reinem kalten Wasser von aller adhärirenden, schwachsalzigen oder säuerlichen Flüssigkeit befreit werden muſs. (Die so erhaltene Säure kann man mit ein Paar Tropfen Aetzammoniak versetzen, wodurch eine flüssige Verbindung gebildet wird, welche man bei gelinder Wärme in Porzellan-Gefäſsen abdampft und dann austrocknet. Der trockne Rückstand ist dann saures gallertsaures Ammoniak, welches sich in durchsichtigen, dem Marienglas ähnlichen Blättchen darstellt).

Eigenschaften. Die auf die angegebene Art erhaltene Gallertsäure hat eine gallertartige Consistenz, ist durchsichtig und farblos, schmeckt schwach (fade) säuerlich und röthet, selbst im reinsten Zustande, das Lackmuspapier. Sie löst sich nicht, oder doch nur unbedeutend in kaltem, wohl aber in vielem heiſsen Wasser auf: die filtrirte Auflösung ist farblos, gerinnt nicht beim Erkalten und röthet Lackmuspapier kaum merklich, wird aber vom Alkohol, Kalkwasser, von den Säuren, den meisten Salzen und sogar vom Zucker als Gallerte niedergeschlagen. Im eingetrockneten Zustande erscheint sie als eine farblose, durchsichtige, gesprungene Masse, die in kaltem Wasser wenig aufschwillt, von kochendem aber aufgelöst wird und eine mit den oben genannten Eigenschaften begabte Flüssigkeit bildet. Die Gallertsäure verbindet sich mit den Alkalien (Kali, Natron und Ammoniak) zu leicht auflöslichen, mit den alkalischen Erden und basischen Erzmetalloxyden aber zu unauflöslichen Salzen. Die in Wasser aufgelösten gallertsauren Alkalien sind geschmacklos, gerinnen beim Vermischen mit Alkohol, Zucker, Kochsalz und andern Salzen, und werden von allen Erd- und Metallsalzen zersetzt, wobei die Gallertsäure, verbunden mit den Basen

dieſer Salze, in gallertartigen Maſſen niedergeſchlagen wird. Faſt alle andere Säuren (die Kohlenſäure ausgenommen) zerſetzen die gallertſauren Salze, indem ſie ſich mit den Baſen derſelben verbinden, und ſcheiden die Gallertſäure als Gallerte ab. — Die Gallertſäure beſteht aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff in noch nicht ausgemittelten Verhältniſſen: ihr Atomengewicht ſoll nach *Geiger* 272 ſeyn, iſt aber nur 267,46, denn 100 Th. gallertſaures Kali geben beim Verbrennen einen Rückſtand von baſiſchem kohlenſ. Kali, der 15 Procent reinem Kali entſpricht, wonach das Salz aus 15 Kali und 85 Gallertſäure beſteht (und 15 : 85 = 47,2 : 267,46 . . .).

Anwendung. Die Gallertſäure und ihre Verbindungen mit Alkalien ſind in der Pharmacie zur Bereitung ſchmackhafter, kühlender, aromatiſcher oder geiſtiger Geléen anwendbar. Hierzu eignet ſich am beſten das *gallertſaure Kali*, welches am ſchnellſten auf die Art dargeſtellt wird, daſs man eine ſchwache Auflöſung von Aetzkali in der Wärme mit Gallertſäure neutraliſirt, und das gebildete Salz aus ſeiner Auflöſung in Waſſer durch ſtarken Weingeiſt fällt, dann mit entfuſeltem Branntwein wäſcht und hierauf trocknet. Das getrocknete Salz ſtellt eine dem arabiſchen Gummi ähnliche, durchſichtige, geſprungene Maſſe dar, die ſich leicht von dem Gefäſse ablöſt. Löſt man 1 Theil dieſes Salzes in etwa 200 bis 300 Th. Waſſer auf, vermiſcht die Auflöſung dann mit Zucker, und ſetzt hierauf ſo viel geruchloſe Salzſäure (oder Weinſteinſäure, Citronenſäure u. ſ. w.) zu, als gerade erforderlich iſt, um den geringen Kaligehalt des Gallertſalzes zu ſättigen, ſo erhält man 250 bis 300 Theile einer ſüſsen zitternden Gallerte, die durch Vermiſchen mit Wein, Pomeranzenblüthwaſſer, Vanille, Citronenzucker u. ſ. w. ſchmackhaft gemacht und nach Belieben gefärbt werden kann. *Braconnot* zieht jedoch zur Bereitung der Geleen die friſch gefällte Gallertſäure in Gallertform, die durch Abtropfen von dem Ueberſchuſs von Waſſer befreit iſt, den gallertſauren Alkalien vor. Er nimmt zu Citronengelee z. B. 1 Th. Säure in Gallertform, vermiſcht dieſe mit 3 Th. deſtillirtem Waſſer und ſetzt in kleinen Mengen eine ſehr verdünnte Auflöſung von Aetzkali oder Aetznatron hinzu, bis die Gallertſäure geſättigt iſt, was geröthetes Lackmuspapier zu erkennen giebt; er läſst dann in der erwärmten Flüſſigkeit 3 Th. Zucker zergehen, wovon etwas mit Citronenſchale abgerieben iſt, ſetzt ein wenig verdünnte Salz - oder Schwefelſäure, etwa von der Stärke des Eſſigs, hinzu und rührt das Ganze um, worauf es beim Erkalten zu Gelee gerinnt.

Guibourt's Groſſulin, welches durch Filtriren des ausgepreſsten und mäſsig gegohrnen Stachelbeerſaftes gewonnen, und Waſchen der auf dem Filter bleibenden gallertartigen Maſſe mit heiſsem Alkohol gereinigt wird, iſt Gallertſäure.

XIII. Harzſäuren: Jalappen - und Guajakharz.

Synonyme. Retinſäuren.

Wiſſenſchaftliches. Auch diejenigen Pflanzenſtoffe, welche *Harze* (*Reſinae*) genannt werden, gehören zu den Säuren, denn die meiſten derſelben verbinden ſich mit den baſiſchen Oxyden zu ſalzartigen Körpern (ſonſt *Harzſeifen* genannt), von welchen die mit alkaliſcher Grundlage in Waſſer auflöslich ſind. *Unverdorben* (ſ. *Poggendorff's* Annalen Bd. 8. 11. 17. u. ſ. w.) hat zuerſt auf die Acidität der Harze aufmerkſam gemacht und zugleich dargethan, daſs das Harz bei ſeiner Vereinigung mit einem baſiſchen Oxyd nicht zerſetzt werde, ſondern als Ganzes die Rolle einer ſchwachen Säure ſpiele, und daſs mehrere Harze aus 2 bis 8 verſchiedenen Harzſäuren beſtehen. *Berzelius* (ſ. deſſen Lehrbuch der (organiſchen) Chemie, Bd. 3. S. 510 ff.), welcher nach *Unverdorben* die meiſten Beiträge zur näheren Kenntniſs der Harzſäuren geliefert hat, ſagt von dem aciden Verhalten der Harze im Allgemeinen Folgendes: Wird Harz im Ueberſchuſs mit einer ſehr concentrirten Auflöſung von Kali - oder Natronhydrat digerirt, ſo löſt es ſich auf; und wird die Auflöſung dann verdünnt und filtrirt, ſo erhält man eine völlig geſättigte (d. h. neutrale) Verbindung, nachdem ein von dem concentrirten Hydrat (oder vielmehr von dem neutralen harzſauren Alkali) aufgelöſter Ueberſchuſs ausgefällt worden iſt. Dagegen glückt es ſelten, vermittelſt einer verdünnten Kalilauge die Auflöſung neutral zu bekommen. Gepulvertes Harz über Queckſilber in Ammoniakgas gebracht, abſorbirt das Gas, bis daſs ſich eine neutrale Verbindung gebildet hat, die dann theils in Waſſer auflöslich, theils darin unauflöslich iſt. Die Hydrate der alkaliſchen Erden verbinden ſich ebenfalls mit den Harzen zu ſalzartigen, im Waſſer mehrentheils ſchwerlöslichen Verbindungen, und die eigentlichen Erden und Metalloxyde geben, vermittelſt doppelter Zerſetzung (nämlich durch Vermiſchung eines in Waſſer aufgelöſten harzſauren Alkalis mit einer Erd - oder Metalloxydſalz - Auflöſung), in Waſſer unauflösliche, aber meiſt in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen auflösliche Salze. Einige Metallſalze, wie z. B. eſſigſaures Bleioxyd und Zinnchlorid, in Alkohol aufgelöſt und mit einer Harzauflöſung in Alkohol vermiſcht, ſchlagen Verbindungen des Harzes mit dem Metalloxyde nieder. Alle dieſe Salze werden auf naſſem Wege von ſtärkeren Säuren zerſetzt, indem dieſe die Baſe aufnehmen und das Harz abſcheiden. Wird es (das Harz) aus der Auflöſung des Kaliſalzes gefällt, ſo erhält man eine weiſse, bisweilen pulverförmige Maſſe, die nach dem Auswaſchen und Trocknen bei + 100 Celſ. eine chemiſche Verbindung von Harz mit Waſſer iſt, welches darin die Stelle der ausgeſchiedenen Baſe einnimmt und ſo eine waſſerhaltige Säure vorſtellt. Durch Schmelzen in der Wärme wird das Waſſer ausgetrieben und das Harz mit ſeinen urſprünglichen Eigenſchaften wieder erhalten.

Darstellung. Die Harze kommen in allen Pflanzen und Pflanzentheilen vor, woraus sie entweder durch freiwilliges Ausfliefsen aus zufällig vorhandenen Oeffnungen oder künstlich gemachten Einschnitten, oder durch Ausziehen mit Alkohol (Weingeist), welcher das eigentliche Auflösungsmittel der Harze ist, gewonnen werden. Zu den officinellen Harzen, welche auf die letzte Art erhalten, von dem pharmaceutischen Chemiker selbst dargestellt und von diesem auch zur Bildung von Harzsalzen (Harzseifen) benutzt werden, gehören das *Jalappenharz (Resina Jalappae)* aus der Wurzel von *Convolvulus Jalappa*, und das *Guajakharz (Resina Guajaci)* aus dem Holze von *Guajacum officinale.*

Das Verfahren der Darstellung dieser Harze ist sehr einfach und besteht in Folgendem: Man übergiefst 1 Theil der gröblich zerstofsenen Wurzel oder des geraspelten Holzes in einer reinen kupfernen Destillirblase (besser in einem Glasgefäfse) mit 3 bis 4 Theilen rectificirtem Weingeist und setzt das Ganze 24 oder 48 Stunden lang einer gelinden Digestionswärme aus. Man giefst dann die (braune) Tinktur ab, prefst den Rückstand aus, digerirt diesen aufs Neue 2 Tage lang mit so viel Weingeist, als anfänglich genommen wurde, und verfährt wie vorhin. Die sämmtlichen abgegossenen und ausgeprefsten Flüssigkeiten werden dann filtrirt, in eine Destillirblase geschüttet, etwa mit dem vierten oder achten Theile Wasser vermischt und hierauf der Destillation unterworfen, die man (auf die bei der Darstellung des Weingeistes angegebene Art) so lange fortsetzt, bis aller Weingeist übergegangen ist. Nach beendigter Destillation findet man das Harz von der Consistenz des Terpenthins in einer wässerigen braunen Flüssigkeit auf dem Boden der Blase liegen. Es wird herausgenommen und so oft mit warmem Wasser ausgewaschen, bis dieses nicht mehr gefärbt wird. Man bringt dann das ausgewaschene Harz in eine verzinnte Pfanne, oder auf einen zinnernen Suppenteller, und dampft es über gelindem Kohlenfeuer, oder besser im Wasserbade so weit ab, bis eine kleine, auf ein kaltes Blech gelegte Probe sich nach dem Erkalten starr und brüchig (spröde) zeigt, worauf es noch warm herausgenommen, zu dünnen Stängelchen ausgerollt und nach dem Erkalten aufbewahrt wird.

Wenn man die Jalappenwurzel vor der Behandlung mit Weingeist mehrere Tage lang und wiederholt mit kaltem Waſſer macerirt, ſo werden alle die extraktiven Theile derſelben, die das Harz umhüllen, entfernt, und man erhält dann bei nachheriger Extraktion mit Weingeiſt eine nur ſchwach gefärbte Tinktur und aus dieſer, wenn man ſie mit etwas thieriſcher Kohle digerirt, dann filtrirt und hierauf auf die angezeigte Art durch Deſtillation zerſetzt, ein faſt farbloſes Jalappenharz. Dieſe Verbeſſerungen ſind von *Gummi* (ſ. *Buchner's* Repertor. Bd. 26. S. 106) und *Martius* (ſ. *Kaſtner's* Archiv Bd. 6. S. 382.).

Eigenſchaften. Das *Jalappenharz* iſt eine feſte, ſpröde, leicht zerreibliche, durchſcheinende Maſſe von graugelber Farbe. Es riecht, jedoch nur ſchwach und erſt beim Reiben und Erwärmen, eigenthümlich (wie geſtoſsene Jalappenwurzel), ſchmeckt bitterlich ſcharf und erregt im Schlunde ein anhaltendes Kratzen. Es iſt, wie jedes andere Harz, brennbar und löſt ſich leicht in Alkohol, ſo wie auch in Eſſigſäure, Eſſigäther und Salpeterſäure, aber in keinem ätheriſchen und fetten Oele auf. Es beſteht aus 2 verſchiedenen Harzen, wovon das eine in Aether auflöslich, das andere aber darin unauflöslich iſt. Das in Aether lösliche Harz bleibt nach dem Abdampfen des Aethers als eine dunkelbraune, weiche, fettige Maſſe zurück, welche von Natronlauge aufgelöſt, aber aus der Auflöſung nicht durch Schwefelſäure gefällt wird. Der in Aether unauflösliche Theil des Jalappenharzes wird aus ſeiner Auflöſung in Natronlauge von Schwefelſäure mit gelber Farbe gefällt. Die geiſtige Auflöſung des ganzen Jalappenharzes wird durch Aetznatronlauge nur leicht getrübt, wobei ſich ein Quittengeruch entwickelt und eine in Waſſer und Weingeiſt auflösliche Jalappenſeife bildet, die durch einen Ueberſchuſs von Aetzlauge nicht gefällt wird. 100 Th. Jalappenharz nehmen nach *Unverdorben* 5,96 Th. Kali, oder von jedem Alkali und baſiſchen Oxyde eine Menge auf, worin 1,01 Sauerſtoff enthalten iſt. Die Sättigungscapacität dieſes Harzes iſt daher ſehr gering: man kann das Atomengewicht deſſelben = 800 ſetzen.

Das von ſelbſt ausgefloſſene *Guajakharz* kommt in groſsen, harten, halbdurchſichtigen Klumpen vor,

die auswendig dunkelbraun, oder grünlichgelbbraun, auf der innern glänzenden Bruchfläche aber blaugrün und mit weifsen und braunen Flecken untermifcht find. Das mit Weingeift educirte Harz ift meiftens dunkelbraun und faft undurchfichtig, übrigens, wie jenes, fpröde und läfst fich leicht pülvern. Das frifch gepülverte Harz ift weifsgrau, wird aber an der Luft allmählig grün oder blau. Es fchmeckt anfangs fchwach füfslichbitter und verurfacht nachher Brennen im Schlunde. Es fchmilzt ziemlich leicht, wenn es erwärmt wird, und verbreitet dabei aromatifch riechende Dämpfe. Es löft fich nicht in Waffer, wohl aber und zwar fehr leicht, in Alkohol, fchwer in Aether und noch fchwerer in den ätherifchen Oelen auf. Seine Auflöfung in Alkohol ift braun, wird aber von Chlor, von falpetriger Säure, von verfüfstem Salpetergeift, von Eifenchlorid und von verfchiedenen Pflanzen- und Thierftoffen blau oder grün gefärbt. Es verhält fich gegen die Alkalien wie eine Säure und löft fich daher in Aetzkali- und Aetznatronlauge (ja felbft in verdünnter Aetzammoniakflüffigkeit) fehr leicht auf. Die Auflöfung von Guajakkali und Guajaknatron wird von überfchüffigem Alkali nicht gefällt. 100 Th. Guajakharz werden, nach *Unverdorben*, von einer Quantität Bafis gefättigt, deren Sauerftoff 3,53 ift. Das Atomengewicht diefes Harzes ift daher = 226,6.

Prüfung. Das Guajak- und Jalappenharz werden als fehr häufig gebrauchte Arzneimittel oft mit Colophon verfälfcht, was fich leicht auf folgende Art entdecken läfst: man löft etwas von dem zu prüfenden Harze in der möglichkleinften Menge Alkohol auf, vermifcht dann die filtrirte Auflöfung mit der zu ihrer Zerfetzung erforderlichen Menge Waffers und tröpfelt zu der dadurch entftandenen milchigen Flüffigkeit erft fo viel Aetzkalilauge, bis fie völlig wieder klar ift, d. h. bis das ausgefällte Harz fich wieder aufgelöft hat, und fügt dann noch eine Portion Aetzlauge hinzu. War das Harz rein, fo bleibt die Flüffigkeit ungetrübt; war aber nur die kleinfte Menge Colophon darin enthalten, fo erfolgt ein Niederfchlag, der mit jedem Tropfen der Aetzlauge zunimmt, weil die entftandene Colophonfeife (Colophonkali) zwar in Waffer, aber nicht in Aetzlauge auflöslich ift. — Wenn das Jalappenharz nicht gut ausgewafchen, oder abfichtlich mit wäfferigem Jalappenextrakt verfälfcht ift, fo fühlt es fich klebrig an, trübt das kochende Waffer und löft fich nicht völlig klar in Weingeift auf. Das mit Aloe vermengte Harz theilt dem Waffer einen bittern Gefchmack mit. Lerchenfchwammharz, womit das Jalappenharz öfters verfälfcht werden foll, erkennt man an dem auffallend bittern Ge-

schmack und an seiner Auflöslichkeit in Terpenthinöl, welches auf das reine Jalappenharz fast gar nicht wirkt.

Wachssäuren. Auch die von *John* entdeckten 2 Bestandtheile des Bienenwachses, das *Cerin* und *Myricin*, müssen zu den (faden) Säuren gezählt werden, denn sie verbinden sich mit den Alkalien zu seifenartigen Produkten, ohne dabei eine Veränderung oder Zersetzung zu erleiden. Sie machen den Uebergang von den Harzsäuren zu den Fettsäuren. Beide Wachssäuren lassen sich durch Kochen des Bienen- und Myrthenwachses mit Alkohol leicht von einander scheiden. Das Cerin löst sich schon in 16, das Myricin aber erst in 123 Th. kochendheissem, absoluten Alkohol auf. Beide verhalten sich hierin analog dem Olein und Stearin. Löst man nämlich irgend ein Fett in kochendem Alkohol auf, so scheidet sich beim Erkalten der Auflösung das Stearin desselben aus und das Olein bleibt aufgelöst, welches dann durch Verdampfen des Alkohols oder durch Vermischen der Auflösung mit Wasser ausgeschieden werden kann.

XIV. Olein-, Margarin- und Stearinsäure.

Synonyme. Oelsäure, Fettsäure, Talgsäure: Seifensäuren.

Vorkommen und *Darstellung.* Diese 3 Säuren sind die aciden Bestandtheile der alkalischen Seifen und des Bleipflasters. Sie bilden in Verbindung mit einem eigenen süssen Stoff, *Scheele'sches Süss*, *Principium dulce oleorum*, *Oelzucker* oder *Glycerin* genannt, die 3 Arten der einfachen Fettmaterie, nämlich

1) das *Olein* oder das oleinsaure Glycerin,

2) das *Margarin* oder das margarinsaure Glycerin, und

3) das *Stearin* oder das stearinsaure Glycerin, woraus die verschiedenen Arten des gewöhnlichen Pflanzen- und Thierfettes zusammengesetzt sind. Werden letztere — die starren Fette bei mittlerer Lufttemperatur, oder bei einer Wärme, wo sie weich sind, die flüssigen Fette aber, oder die fetten Oele in ihrem möglichst abgekühlten, oder geronnenen Zustande bei niederer Temperatur — zwischen vielfach zusammengelegtem Löschpapier so lange stark gepresst, als erneuertes Papier noch fett wird, so erhält man 1) ein ganz starres Fett, welches auf dem Papier zurückbleibt, und 2) ein flüssiges Fett, welches in das Papier eindringt und durch Kochen des letztern mit Wasser abgeschieden werden kann. *Chevreul* nennt das so erhaltene starre Fett *Stearin* (von στεαρ, Talg), weil es der Hauptbestandtheil der Talgarten oder festen Fettes ist, und das flüssige Fett *Elain* oder *Olein* (von ελαιον, Oel), weil es vorzüglich die flüssigen Fette oder die fetten Oele bildet. Das Margarin kann nicht ausgeschieden werden, sondern bleibt theils in dem Stearin mit etwas Olein, theils in dem Olein mit etwas Stearin verbunden zurück; seine Gegenwart lässt sich aber durch chemische Mittel nachweisen. Werden nämlich die natürlichen Fette, oder

das aus ihnen dargestellte Stearin und Olein mit einer concentrirten Auflösung von Kali- oder Natronhydrat in vielfache Berührung gesetzt, so zerfallen sie in Glycerin, welches frei wird, und in 3 verschiedene Fettsäuren, welche sich mit dem Alkali zu Seife verbinden. Wird diese in Wasser aufgelöst und mit Salzsäure zersetzt, so erhält man Olein-, Margarin- und Stearinsäure in Gestalt einer fettigen Masse, die sich auf folgende, von *Gusserow* angegebene, Art von einander trennen lassen: Man bringt die ausgeschiedene fettige Säuremasse, nachdem sie gut ausgewaschen und gepreſst ist, mit dem 6fachen Volumen Alkohol von 0,835 spec. Gewicht zusammen in eine Flasche mit weiter Oeffnung, vereinigt das Ganze durch Schütteln möglichst gleichförmig, und überläſst es bei einer Temperatur von + 15° bis 20° Cels. sich selbst. Nach 2 bis 3 Tagen (und öfterem Umschütteln) wird das Aufgelöste (margarinsäurehaltige Oleinsäure) von dem Ungelösten durch ein Filter geschieden, dann die auf dem Filter befindliche, gut abgetraufelte Mischung von Stearin- und Margarinsäure mit weniger Oleinsäure noch einmal mit dem 4fachen Volumen Alkohol von 0,835 spec. Gewicht eben so behandelt, und nun die wieder auf einem Filter gesammelte Masse durch schwaches Pressen zwischen Löschpapier möglichst von allem Alkohol befreit, in dem 10- bis 12fachen Volumen kochendem Alkohol aufgelöst und bei einer Temperatur von — 10° bis — 12° Cels. filtrirt, wo dann fast reine Stearinsäure auf dem Filter krystallisirt. Alsdann wird das halb erkaltete Filtrat auf ein neues Filter gegossen und das von diesem Abgelaufene noch vor dem Erkalten schnell auf ein drittes und viertes Filter gegeben, wodurch man 4 verschiedene Krystallisationen erhält. Werden nun die erste und vierte Krystallisation, d. h. die auf dem ersten und vierten Filter krystallisirte Säure jede für sich noch einmal aufgelöst und krystallisirt, so erhält man Stearinsäure, welche bei + 70° Cels. und Margarinsäure, welche bei + 60° Cels. schmilzt, die durch Wiederauflösen und Krystallisiren ihre Schmelzpunkte nicht verändern, folglich rein sind. Die zweite und dritte Krystallisation (auf dem zweiten und dritten Filter) verhalten sich mehr oder weniger in ihrem Schmelzpunkte als ein Gemisch von beiden Säuren, und müssen in eben der Art, so weit es thunlich ist, umkrystallisirt werden. Die durch kalte Digestion der fettigen Säuremasse mit Alkohol erhaltene Auflösung der Oleinsäure wird etwas abgedampft, dann an einem kalten Ort der Ruhe überlassen, damit der gröſste Theil der in ihr enthaltenen Margarinsäure sich ausscheide, und hierauf mit Wasser vermischt, wodurch die Oelsäure ausgeschieden wird. Enthält dielbe noch etwas Margarinsäure aufgelöst, so setzt man sie nach und nach gradweise einer niedrigern Temperatur aus, wo dann letztere vollends herauskrystallisirt und die Oleinsäure als ein farbloses Oel zurückbleibt. — Andere Methoden, die 3 Fettsäuren von einander zu scheiden und jede derselben isolirt darzustellen, findet man beschrieben in *Chevreul's Recherches chimiques sur les corps gras. Paris* 1823. und in den Lehrbüchern der organischen Chemie, von *Berzelius* und *Fechner.*

Eigenschaften. Die *Oleinsäure* erscheint bei gewöhnlicher Temperatur als ein farbloses Oel von 0,898 spec. Gewicht; bei einigen Graden unter 0° erstarrt sie zu einer weissen, aus Krystallnadeln bestehenden Masse. Im luftleeren Raume läfst sie sich unverändert überdestilliren. Sie besitzt einen widerlich ranzigen Geruch und Geschmack und röthet Lackmus. Sie löst sich nicht in Wasser, wohl aber sehr leicht und in allen Verhältnissen in Weingeist von 0,822 spec. Gew. auf. Sie enthält in ihrem reinsten Zustande 96,2 Säure und 3,8 Wasser. Die wasserfreie Oelsäure besteht in 100 aus 81,32 Kohlenstoff, 11,09 Wasserstoff und 7,59 Sauerstoff. Sie sättigt eine Quantität Basis, deren Sauerstoff sich zum Sauerstoff der Säure wie 2 : 5 verhält und ihr Atomengewicht ist daher = 263.

Die *Stearinsäure* ist bei gewöhnlicher Temperatur starr, schmilzt erst bei + 70° Cels., löst sich nicht in Wasser, aber in allen Verhältnissen in kochendem absoluten Alkohol und Aether auf und krystallisirt aus ihrer Auflösung in weissen perlmutterglänzenden Blättchen und Nadeln, die sich fettig anfühlen. Sie besitzt weder Geruch, noch Geschmack, röthet aber im flüssigen Zustande schwach Lackmus. Sie besteht aus 96,6 Säure und 3,4 Wasser, ist also, eben so wie die Oleinsäure, ein Hydrat. Die wasserfreie Säure besteht aus 79,963 Kohlenstoff, 12,574 Wasserstoff und 7,463 Sauerstoff. Ihr Atomengewicht ist = 268.

Die *Margarinsäure* ist in ihren Verhältnissen der Stearinsäure vollkommen ähnlich und unterscheidet sich von dieser blofs darin, dafs sie in kleinern dichten, verwebten und weniger glänzenden Krystallen anschiefst und schon bei + 60° Cels. schmilzt. Sie löst sich auch etwas leichter in Alkohol auf und röthet stärker das Lackmuspapier. Sie enthält 3,4 Proc. Wasser und besteht im wasserfreien Zustande aus 78,67 Kohlenstoff, 12,26 Wasserstoff und 9,07 Sauerstoff. Ihr Atomengewicht ist 265,5 (also genau das arithmetische Mittel von den Atomengewichten der Olein- und Stearinsäure).

Anwendung. Die 3 Fettsäuren sind an sich nicht officinell, bilden aber 1) mit Natron und Bleioxyd 2 sehr wichtige officinelle Verbindungen, nämlich Natronseife und Bleipflaster, und 2) mit Glycerin die verschiedenen festen, weichen und flüssigen Fettarten, welche theils für sich, theils

zur Bereitung von Salben, Pflastern u. s. w. gebraucht werden.

Saure Seife. (*Sapo acidus*). Wenn man bei niedriger Temperatur mit 8 Th. Baumöl nach und nach und unter beständigem Reiben in einem Glasmörser 5 Th. concentrirte Schwefelsäure mit der Vorsicht vermischt, dass die Masse sich nicht erwärmt, dann das Gemeng unter öfterm Umrühren 2 bis 3 Tage lang stehen lässt und hierauf dasselbe vollkommen mit Wasser auswäscht; so erhält man eine weissgraue butterartige Masse, welche sonst als Arzneimittel unter dem Namen: *saure Seife* im Gebrauche war. Diese Masse ist in Weingeist und Aether auflöslich und bildet mit Wasser eine Emulsion, die durch Zusatz einer Basis wieder zersetzt wird. Sie besteht aus den 3 genannten Fettsäuren und einer unbestimmten Menge Schwefelfettsäure (mit Fettsäure verbundener Unterschwefelsäure). Die Schwefelsäure zerstört das mit den Fettsäuren verbundene Glycerin und wird dabei durch die Reaction des letztern in Unterschwefelsäure verwandelt, von welcher dann ein Theil mit den freigewordenen Fettsäuren in Verbindung tritt, wodurch diese in saure Seife verwandelt werden.

Flüchtige oder ätherische Fettsäuren. Mehrere Fettarten, z. B. Butter, Hammeltalg, Delphinfett, Sabadill- und Crotonöl enthalten, ausser den beschriebenen Fettsäuren, auch riechende und flüchtige Fettsäuren, welche im Prozesse der Seifenbildung mit dem Alkali in Verbindung treten, sich dem Produkte derselben — der Seife — beimischen und dieser einen eigenthümlichen Geruch mittheilen. Man kann diese flüchtigen Fettsäuren auf die Art abscheiden, dass man die Seife in Wasser auflöst, die Auflösung mit Weinsteinsäure zersetzt und die von der dadurch ausgeschiedenen fettigen Masse abfiltrirte Flüssigkeit destillirt, wo dann die flüchtige Säure mit dem Wasser übergeht. *Chevreul* stellte auf diese Art aus dem verseiften Delphinfette eine ätherische *Delphinsäure*, aus der verseiften Butter eine flüchtige *Buttersäure*, aus dem verseiften Hammeltalg eine *Hircinsäure* u. s. w. dar. Wahrscheinlich sind auch diese Säuren in dem Fette als Glycerinsalze enthalten.

Eine sehr interessante Abhandlung über die chemische Zusammensetzung des Fettes theilt so eben *Gusserow* in *Kastner's* Archiv f. Chem. u. Meteorolog. Bd. 1. S. 219 ff. mit.

Glycerin. Diese von *Scheele* entdeckte Substanz ist als die Basis des Fettes (als das Fettalkali) zu betrachten. Sie stellt sich dar, wenn man Alkalien, alkalische Erden oder basische Metalloxyde (wie z. B. Zink- oder Bleioxyd) auf feste oder flüssige Fette unter Gegenwart von Wasser einwirken lässt und wird daher bei der Bereitung der Seifen und der Bleipflaster gewonnen. Man erhält sie, wenn das fertige Bleipflaster mit warmem Wasser gewaschen, das Waschwasser durch Schwefelwasserstoffgas von aufgelöstem Bleioxyd befreit und dann abgedampft wird, oder wenn man die alkalische Seifenmutterlauge, welche nach Abscheidung der Seife übrig bleibt, mit Schwefelsäure sättigt, filtrirt und zum dünnen Syrup abdampft, diesen hierauf in Alkohol auflöst,

die Auflöſung von den ausgeſchiedenen ſchwefelſauren Salzen abfiltrirt und abdampft. Das ſo erhaltene Glycerin erſcheint als ein farbloſer oder gelblicher, nicht kryſtalliſirbarer Syrup von einem reinen und angenehmſüſsen Geſchmack und von 1,26 bis 1,27 ſpec. Gewicht. Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und löſt ſich leicht in Waſſer und Alkohol auf. Es iſt nicht gährungsfähig, kann aber, nach *Vogel*, durch Kochen mit verdünnter Schwefelſäure in gährungsfähigen Traubenzucker verwandelt werden. In freier Luft erhitzt, entzündet es ſich und brennt mit blauer Flamme. Das Glycerin von 1,27 ſpec. Gewicht beſteht nach *Chevreul* aus 40,071 Kohlenſtoff, 8,925 Waſſerſtoff und 51,004 Sauerſtoff.

Zweite Abtheilung.

Von den organiſchen Salzbaſen.

I. Morphin. *Morphium.*

Synonyme. Morphium, Papaverin, Mohnbaſe.

Geſchichte und *Vorkommen.* Das Morphin wurde im Jahre 1804 von *Sertürner* entdeckt und im Jahre 1816 als eine organiſche (aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff, Sauerſtoff und Stickſtoff beſtehende) Salzbaſis erkannt (ſ. *Gilbert's* Annalen d. Phyſ. Bd. 55. S. 61. Bd. 57. S. 183. und Bd. 59. S. 50.). Dieſe Entdeckung erregte die Aufmerkſamkeit der Chemiker im hohen Grade und führte dieſe bei weiterer Verfolgung derſelben auf die Entdeckung der anderweiten verſchiedenen vegetabiliſchen Salzbaſen, die wir jetzt kennen. Das Morphin findet ſich verbunden mit Mohnſäure (und als mohnſaures Morphin vermengt mit Narcotin, bitterem Extraktivſtoff, Gummi, Kleber, Hartharz, balſamartigem Weichharz, Caoutchouc und einigen anderen Stoffen) in dem Opium, ſo wie auch in dem Milchſafte des in Deutſchland wachſenden Mohns (*Papaver ſomniferum et orientale*). *Sertürner* erhielt es, indem er das mit Waſſer verdünnte wäſſerige Extrakt des Opiums mit Aetzammoniakflüſſigkeit überſättigte, wodurch ein grauer Niederſchlag erhalten wurde, der nach oft wiederholter Reinigung mit Waſſer, Weingeiſt u. ſ. w. ſich als eine, die Säure neutraliſirende, farbloſe, kryſtalliniſche Materie darſtellte. Man fand nachher, daſs das auf dieſe Art dargeſtellte Morphin ſich nur ſchwer von den farbigen extraktiven Stoffen, die es bei der Präcipitation mit ſich nimmt, befreien laſſe und daſs es dabei ſtets mit Narcotin vermiſcht erhalten werde. Dieſe zwei Umſtände veranlaſsten, daſs man das *Sertürner'ſche* Verfahren auf verſchiedene Weiſe abänderte und zu verbeſſern ſuchte, und daſs man die chemiſchen Verhältniſſe des Morphins und des Narcotins, welches letztere ſehr oft mit erſterem verwechſelt worden war, mit Sorgfalt ſtudirte, um die einfachſten Mittel aufzufinden, welche dazu dienen, beide Stoffe leicht von einander zu trennen und jeden derſelben

rein und isolirt darzustellen. Man findet die Resultate der sich hierauf beziehenden Arbeiten und die vorgeschlagenen Methoden der Darstellung des Morphins (von *Serturner*, *Choulant*, *Robiquet*, *Vogel*, *Bucholz* und *Brandes*, *Pettenkofer*, *Thomson*, *Geyer*, *Duflos*, *Hottot*, *Winkler*, *Henry* und *Plisson*, *Wittstock* u. A) mitgetheilt in den pharmaceutischen Zeitschriften von *Brandes*, *Buchner*, *Geiger* und *Trommsdorff*, und zusammengestellt in *Fechner's* Repertorium der organischen Chemie S. 497 — 508 und in dessen Supplement zu diesem Repertor. S. 81 — 88.

Darstellung. Man hat sehr viele Methoden, das Morphin darzustellen, in Vorschlag gebracht, aber man erhält nur nach wenigen derselben diese Basis in absoluter Reinheit. Die einfachste Methode, ein reines Morphin zu gewinnen, ist folgende von *Guillermond* (s. *Journal de Pharmacie XIV. p.* 426.) in Vorschlag gebrachte: Man macerirt fein zertheiltes (gepülvertes) Opium mit seinem vierfachen Gewichte Weingeist von 75 p. C. Alkoholgehalt 24 Stunden lang, filtrirt dann die Flüssigkeit ab, presst den Rückstand aus und behandelt diesen noch einmal auf gleiche Art mit 1 Theil Weingeist. Die so erhaltenen Opiumtinkturen werden hierauf zusammengegossen, filtrirt und mit Aetzammoniakflüssigkeit in geringem Ueberschuss vermischt, wodurch das Morphin schon nach einigen Stunden, vollständig aber nach einigen Tagen ausgefällt wird. Man trennt das ausgeschiedene Morphin von der überstehenden braunen Flüssigkeit, wäscht dasselbe anfangs mit ein wenig Weingeit oder Branntwein und dann mit Wasser aus, löst es hierauf in kochendem Alkohol von 0,82 spec. Gewichte auf, und lässt es aus der kochendheiss filtrirten Auflösung krystallisiren. Die rückständige Flüssigkeit enthält noch etwas Morphin aufgelöst, welches dadurch abgeschieden werden kann, dass man von derselben $\frac{2}{3}$ Alkohol abdestillirt und den Rückstand erkalten lässt. Das so gewonnene Morphin wird mit destillirtem Wasser abgespült, auf Druckpapier getrocknet und aufbewahrt. Völlig farblos erhält man das Morphin, wenn die kochende Auflösung desselben in Alkohol mit etwas gereinigter Knochenkohle in Berührung gesetzt und dann kochendheiss filtrirt (und die auf dem Filter bleibende Kohle mit etwas kochendem Alkohol ausgelaugt) wird. — Vom Narcotin kann sowohl das pulverförmige, als auch das krystallisirte Morphin durch bloses Schütteln desselben

mit der 6 bis 10fachen Gewichtsmenge Aether, worin das Narcotin, aber nicht das Morphin auflöslich ist, befreit werden.

Eine andere Methode, wodurch ein reines, narcotinfreies Morphin gewonnen wird, ist folgende von *Wittstock* empfohlene: 4 Theile gepülvertes Opium werden (in einem Glaskolben) mit 32 Theilen Wasser, dem 1 Theil concentrirte Salzsäure zugesetzt ist, übergossen und damit unter öfterem Umschütteln 6 Stunden lang digerirt. Nach dem Erkalten wird die dunkelbraune Extraktion, d. h. das mit den auflöslichen Theilen des Opiums geschwängerte salzsaure Wasser klar abgegossen, und die ganze Operation (d. h. die Digestion des rückständigen, noch nicht erschöpften, Opiums mit einer neuen Quantität Wasser und Salzsäure,) noch zweimal wiederholt. Die sämmtlichen Extraktionen werden dann zusammengegossen, mit 16 Theilen Kochsalz in Berührung gesetzt und damit so lange geschüttelt, bis dieses aufgelöst ist, wodurch Narcotin und viele andere in der Flüssigkeit aufgelöste Stoffe gefällt werden. Die Flüssigkeit wird dann der Ruhe überlassen, bis die durch das Kochsalz abgeschiedenen Stoffe sich zu einem braunen käseartigen Niederschlag vereinigt haben, worauf das Ganze filtrirt und das Filtrat, welches jetzt nur noch die Farbe des Franzweins hat, mit Aetzammoniakflüssigkeit vermischt wird, so lange als dadurch ein Niederschlag bewirkt wird, oder bis die ganze Flüssigkeit schwach nach Ammoniak riecht. Nach 24 oder 48 Stunden wird der Niederschlag, welcher rohes mit mohnsauren, äpfelsauren und phosphorsauren Salzen und farbigen extraktiven Theilen vermengtes Morphin ist, mit Hülfe eines Filters von der Flüssigkeit abgesondert, mit kaltem destillirtem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Menge desselben beträgt gewöhnlich $\frac{1}{4}$ vom Gewichte des Opiums. Er wird hierauf, um das in ihm enthaltene Morphin auszuziehen und krystallinisch darzustellen, mit 10 Theilen alkoholisirten Weingeistes (Alkohol von 0,82 spec. Gewicht) einige Minuten lang gekocht und kochendheiſs filtrirt. Man läſst die filtrirte Flüssigkeit erkalten, wo sich dann der gröſste Theil des aufgelösten Morphins in Krystallen absetzt. Die erkaltete Flüssigkeit wird von dem ausgeschiedenen Morphin abgegossen und von Neuem mit dem Rückstande gekocht,

ſo oft ſich noch beim Erkalten derſelben Kryſtalle darſtellen, worauf man den Alkohol bis auf $\frac{1}{3}$ abdeſtillirt und das darin noch aufgelöſte Morphin ſich abſetzen läſst. Man erhält auf dieſe Art aus 4 Theilen Opium $\frac{1}{2}$ Theil, (oder, nach *Wittſtock*, $\frac{1}{7}$ bis $\frac{1}{8}$ von angewandtem Opiumpulver) wenig gefärbtes, kryſtalliniſches Morphin. Daſſelbe kann aber noch etwas Narcotin enthalten, zumal wenn man anfangs den Opiumauszug nicht völlig mit Kochſalz geſättigt hatte. Man löſt daher das erhaltene Morphin bei gelinder Wärme in mit 4 Theilen deſtillirten Waſſers verdünnter Salzſäure auf, filtrirt die Auflöſung heiſs und läſst dieſelbe erkalten. Das Ganze gerinnt dann zu einer federartigen Salzmaſſe, welche man zwiſchen Leinewand oder Löſchpapier ſtark auspreſst, wobei das mit der Salzſäure nicht kryſtalliſirende Narcotin mit der Lauge abfließt. Sollte die ſalzſaure Auflöſung zu verdünnt ſeyn und nicht gerinnen, ſo muſs ſie etwas abgedampft werden, bis ein herausgenommener Tropfen auf einem kalten Körper erſtarrt. Das kryſtalliniſch zurückbleibende ſalzſaure (chlorwaſſerſtoffſaure) Morphin (welches durch Auflöſen in der kleinſten Menge kochenden Waſſers und nachheriges Kryſtalliſiren der Auflöſung als ein ſilberweiſses Salz erhalten werden kann) wird nun in einer hinreichenden Menge heiſsen, deſtillirten Waſſers aufgelöſt und die erkaltete Auflöſung ſo lange mit Aetzammoniakflüſſigkeit vermiſcht, bis kein Niederſchlag mehr erfolgt. Der Niederſchlag wird durch Waſchen mit kaltem deſtillirten Waſſer von aller adhärirenden ſalzigen Flüſſigkeit befreit, dann auf Druckpapier getrocknet und als reines Morphin aufbewahrt. Will man dieſes in Kryſtallform haben, ſo löſt man es in kochendem Alkohol von 0,82 ſpec. Gewicht auf und befördert die Auflöſung durch Abkühlen (und nachheriges Verdampfen) derſelben zur Kryſtalliſation.

Ein nach andern Methoden (z. B. durch Präcipitation des wäſſerigen Opiumauszuges mit Aetzammoniak oder Magneſia) gewonnenes narcotinhaltiges Morphin kann, nach *Wittſtock*, auf folgende Art gereinigt werden. Man löſt ein ſolches Morphin in verdünnter Salzſäure auf und dampft die Auflöſung zur Kryſtalliſation ab: das ſalzſaure Morphin kryſtalliſirt, welches man dann durch ſtarkes Auspreſſen zwiſchen Löſchpapier von der narcotinhaltigen, nicht kryſtalliſirenden Mut-

terlauge befreit. Oder man ſättigt die Auflöſung des narcotinhaltigen Morphins in Salzſäure mit Kochſalz, wodurch das Narcotin gefällt wird, welches ſich nach einigen Tagen in warzenförmigen, kryſtalliniſchen Zuſammenhäufungen abſcheidet, worauf man aus der klaren Flüſſigkeit das Morphin durch Ammoniak niederſchlägt. Oder endlich, man ſetzt zu der ſalzſauren Auflöſung des narcotinhaltigen Morphins nach und nach verdünnte Aetzkalilauge; ein kleiner Ueberſchuſs von dieſer Lauge löſt augenblicklich das durch dieſelbe gefällte Morphin auf, während ſich das Narcotin käſeartig ausſcheidet. Ein groſser Ueberſchuſs von Lauge würde, wenn ſie längere Zeit mit dem Narcotin in Berührung bliebe, auch etwas von dieſem auflöſen, weſshalb es auf jeden Fall gut iſt, die alkaliſche Morphinauflöſung ſogleich von dem Narcotin abzufiltriren. Das Filtrat wird dann mit Salzſäure geſättigt und hierauf mit Ammoniak niedergeſchlagen.

Erklärung. Der Weingeiſt löſt aus dem Opium das mohnſaure Morphin und dabei harzige und farbige Theile auf. Wird die Auflöſung mit Aetzammoniak vermiſcht, ſo verbindet ſich dieſes mit der Mohnſäure und das Morphin ſcheidet ſich, mit etwas extraktivem Farbeſtoff verunreinigt, als eine ſchwerauflösliche Materie, kryſtalliniſch aus, während das Narcotin und die übrigen Stoffe aufgelöſt bleiben. Durch Waſchen und Umkryſtallen wird es gereinigt. — Auch das Waſſer löſt, beſonders wenn es mit etwas Salzſäure oder Eſſigſäure angeſäuert iſt, das mohnſaure Morphin, gleichzeitig aber auch das Narcotinſalz und mehrere andere Beſtandtheile des Opiums auf. Wird die Auflöſung mit Kochſalz geſchwängert, ſo ſcheidet ſich das Narcotin, welches die Eigenſchaft hat, von Kochſalz gefällt zu werden, mit noch andern in Kochſalzwaſſer unauflöslichen Stoffen als eine pechähnliche Materie aus, und es bleiben in der Flüſſigkeit bloſs das mit überſchüſſiger Säure verbundene Morphin, einige extraktive farbige Theile des Opiums und das Kochſalz aufgelöſt. Durch Vermiſchen dieſer Auflöſung mit Ammoniak wird dem Morphin die Säure, welche es im Waſſer löslich macht, entzogen und dadurch das Morphin ſelbſt als eine in Waſſer faſt ganz unauflösliche Materie gefällt.

Eigenſchaften. Das reine Morphin erſcheint im friſch gefällten Zuſtande als eine weiſse, käſeartig geronnene Materie, die bisweilen aus ihrem amorphen Zuſtande in den kryſtalliniſchen übergeht: aus ſeiner heiſs bereiteten Auflöſung in Alkohol ſchieſst es in kleinen, farbloſen, glänzenden Kryſtallen an, die durchſcheinend oder faſt durchſichtig ſind und 4ſeitige rechtwinklige Säulen bilden. Es iſt im kryſtalliſirten Zu-

ſtande mäſsig hart und ſpröde, dabei geruchlos, und ſchmeckt im fein zertheilten Zuſtande ſtark und anhaltend bitter. Es ſchmilzt in gelinder Hitze ohne Zerſetzung zu einer geſchmolzenen ſchwefelähnlichen Flüſſigkeit, die beim Erkalten zu einer weiſsen kryſtalliniſchen Maſſe erſtarrt. Wird es an der Luft ſtärker erhitzt, ſo riecht es wie Harz, raucht und entzündet ſich mit einer lebhaften, rothen und ruſsenden Flamme und hinterläſst Kohle. Es löſt ſich nicht in kaltem, wohl aber, jedoch nur in geringer Menge, in kochendem Waſſer auf und ſcheidet ſich beim Erkalten des letzteren in kleinen Kryſtallen wieder aus. Es wird von 40 Th. kalten und 30 Th. kochenden abſoluten Alkohols aufgelöſt. Die Auflöſung ſchmeckt ſehr bitter und reagirt alkaliſch. In Aether iſt es unauflöslich und kann daher durch dieſen von dem Narcotin, welches ſich darin ziemlich leicht auflöſt, getrennt werden. Es löſt ſich aber ſehr leicht in Aetzkali - und Aetznatronlauge, ja ſelbſt in Kalkwaſſer auf, ohne dabei zerſetzt zu werden, denn es wird aus dieſen Auflöſungen durch Säuren unverändert ausgeſchieden. Es neutraliſirt die Säuren vollſtändig und bildet damit, wenn ſie farblos ſind, farbloſe Salze, welche meiſtens kryſtalliſirbar, leicht löslich in Waſſer und Weingeiſt, unlöslich aber in Aether ſind und widerlich bitter ſchmecken. Dieſe Salze und das reine Morphin ſelbſt zeichnen ſich dadurch aus, daſs ſie von aufgelöſtem Eiſenchlorid und allen neutralen Eiſenoxydſalzen *blau* gefärbt werden, welche Farbe durch Erhitzen, durch Alkohol, durch Eſſignaphtha und durch Säuren, aber nicht durch Aether zerſtört wird. Das Atomengewicht des Morphins iſt = 321,65. Was die elementare Zuſammenſetzung dieſer Salzbaſis betrifft, ſo iſt dieſelbe nach

Bussy,	*Pelletier* u. *Dumas*,	*Brande*.	
69,0	72,02	72,0	Kohlenſtoff,
6,5	7,61	5,5	Waſſerſtoff,
4,5	5,53	5,5	Stickſtoff,
20,0	14,84	17,0	Sauerſtoff.

Dieſe Angaben weichen aber ſo ſehr von einander ab, daſs man nicht im Stande iſt, daraus die chemiſche Formel für das Morphin abzuleiten.

Prüfung. Das Morphin muſs alle die angeführten Eigenſchaften beſitzen und darf, nach *Wittſtock*, aus ſeiner

Auflösung in überschüssiger verdünnter Salzsäure durch Galläpfeltinktur nicht gefällt werden: erfolgt ein Niederschlag, so enthält es Narcotin. — Es wird jetzt in der Medicin sowohl für sich, als auch in Verbindung mit Sauren angewendet.

Narcotin, auch *Opian* genannt, wurde 1803 von *Derosne* (s. *Annal. de Chim. T.* 45. *p.* 221.) entdeckt und von den Chemikern *Derosne'sches Salz* genannt. Es findet sich nur im Opium, verbunden mit einer noch nicht bestimmten Säure. Man erhält es bei der Darstellung des Morphins nach *Wittstock's* Methode als Nebenedukt, und kann auch durch Digeriren des gepülverten Opiums oder des mit Wasser bereiteten Opiumextrakts, oder endlich des narcotinhaltigen Morphins mit Aether, nachheriges Verdampfen des Aethers und Reinigen des Evaporats mit ammoniakhaltigem Weingeist erhalten werden. Das gefällte Narcotin erscheint als ein zartes, lockeres weisses Pulver, welches sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leicht aber in heissem Aether auflöst, und dann beim Erkalten der Auflösung in farblosen, glänzenden, büschelförmig vereinigten Krystallen, oder auch in perlmutterglänzenden Schuppen anschiesst. Es ist luftbeständig, leicht schmelzbar und, im starren Zustande, geschmacklos. Seine Auflösung in Alkohol und Aether schmeckt sehr bitter, reagirt aber nicht alkalisch. Es löst sich leicht in Säuren auf, ohne diese zu neutralisiren, und bildet damit höchst bitter schmeckende, saure, nichtkrystallisirbare Verbindungen, welche von den Alkalien und von Galläpfeltinktur gefällt werden. Es wird weder für sich, noch als Salz von Eisenoxydsalzen blau gefärbt und unterscheidet sich hierin, so wie in allen seinen übrigen Eigenschaften von dem Morphin. Es besteht nach *Pelletier* und *Dumas* in 100 aus 68,88 Kohlenstoff, 5,91 Wasserstoff, 7,21 Stickstoff und 18,00 Sauerstoff. Ist an sich nicht officinell, wird aber mit den übrigen Bestandtheilen des Opiums verbunden als Arzneimittel angewendet.

II. Brucin. *Bruceum, Brucinum.*

Geschichte und *Vorkommen.* Das Brucin wurde von *Pelletier* und *Caventou* (s. *Annales de Chim. et de Phys. T.* 12. *p.* 113. und *Schweigger's* Journ. f. Chem. Bd. 28. S. 32.) im Jahre 1819 in der Rinde von *Brucea ferruginea* oder *antidysenterica*, gewöhnlich *falsche Angustura-Rinde* genannt, entdeckt. Es findet sich in dieser mit Gallussäure verbunden und kommt auch in den Krähenaugen (und den meisten Strychnosarten) mit Strychnin vor.

Darstellung. Pelletier und *Caventou* stellten das Brucin auf folgende Art dar: die gepulverte falsche Angustura-Rinde, welche, nach der Untersuchung dieser Chemiker, Fett, gelben, im Wasser und Alkohol auflöslichen Farbestoff, gallussaures Brucin, Spuren von Zucker und viel Gummi enthält, wurde zuerst mit Aether digerirt, um das in derselben enthaltene

Fett auszuziehen, dann wiederholt mit rectificirtem Weingeist ausgekocht, der Alkohol der geistigen Auszüge abdestillirt und der wässerige Rückstand so lange mit einer Auflösung von Bleizucker versetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte, wodurch der Farbestoff und die Gallussäure gefällt wurden. Die gefällte Flüssigkeit wurde hierauf von dem Niederschlage abfiltrirt, durch Schwefelwasserstoffgas, welches man in dieselbe strömen liess, von dem überschüssigen Blei befreit, dann mit Magnesia gekocht, filtrirt, abgedampft und endlich das Evaporat, welches nach dem Erkalten eine gefärbte, alkalinische körnige Masse darstellte, mit Oxalsäure gesättigt. Man erhielt auf diese Art oxalsaures Brucin als ein leicht krystallisirbares Salz, welches nach dem Trocknen mit eiskaltem absoluten Alkohol gewaschen und dann durch Kochen mit Magnesia und Weingeist zersetzt wurde. Das durch die Magnesia in Freiheit gesetzte Brucin löste sich in dem Weingeist auf und stellte sich beim langsamen Verdunsten der filtrirten Auflösung krystallisirt dar.

Thenard schreibt vor, die Angusturarinde mit Wasser auszuziehen, den Auszug mit etwas Oxalsäure zu vermischen, ihn zur Extraktdicke abzudampfen und dieses dicke Evaporat bei 0° Cels. mit wasserfreiem Alkohol zu maceriren, wodurch das gebildete oxalsaure Brucin von allen (?) fremdartigen Stoffen befreit werden soll. Das so gereinigte Brucinsalz wird dann mit Wasser und Magnesia gekocht und das dadurch gefällte Brucin aus dem Niederschlage mit kochendem Alkohol ausgezogen. Das Brucin wird bei der Darstellung des Strychnins aus den Krähenaugen als Nebenedukt gewonnen, wo es in der Alkoholauflösung des Strychnins, nachdem dieses herauskrystallisirt ist, aufgelöst zurückbleibt.

Eigenschaften. Das Brucin krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner mit etwas Wasser verdünnten Alkoholauflösung in farblosen, durchsichtigen, geschobenen 4seitigen Prismen; häufig, und zwar beim schnellen Verdampfen seiner Auflösung, bildet es entweder perlmutterglänzende Blättchen oder eine pilzartige Krystallisation. Diese Krystalle des Brucins sind ein Hydrat, bestehend aus 0,81 Brucin und 0,19 Wasser; sie schmelzen, wenn sie erhitzt werden und verlieren dabei ihr Hydratwasser. Die geschmolzene Masse

erstarrt zu einer nicht krystallinischen wachsähnlichen Materie, welche reines Brucin ist. Gepülvert und mit Wasser in Berührung gesetzt, nimmt es nach einiger Zeit wieder Hydratwasser auf und wird wieder krystallinisch. Das krystallisirte Brucin ist geruchlos, schmeckt sehr und lang anhaltend bitter und wirkt giftig, jedoch nicht so heftig wie das Strychnin. Es löst sich in 850 Th. kalten und 500 Th. kochenden Wassers auf; in seinem mit Extraktivstoff verunreinigten Zustande ist es viel leichter löslich. Vom Weingeist wird es sehr leicht aufgelöst, aber in Aether löst es sich nicht auf. Concentrirte Salpetersäure färbt das Brucin und dessen Salze blutroth oder gelb: auf Zusatz von Zinnchlorür wird das Gemisch augenblicklich schön dunkelviolett — eine Eigenschaft, die keiner andern organischen Salzbasis zukommt. Mit den Säuren bildet das Brucin neutrale und saure, krystallisirbare, leicht lösliche, sehr bitter schmeckende und giftig wirkende Salze, welche von Alkalien und alkalischen Erden und auch von Morphin und Strychnin zersetzt, und von Salpetersäure roth gefärbt werden. Das Brucin besteht nach *Pelletier* und *Dumas* aus 75,04 Kohlenstoff, 6,52 Wasserstoff, 7,22 Stickstoff und 11,21 Sauerstoff. Seine Verbindungszahl ist = 412,40.

Anwendung. Das Brucin wird als Arzneimittel empfohlen, und man hat vorgeschlagen, diese Salzbasis oder vielmehr das alkoholische Extrakt der Angustura statt der *Nux vomica* zu verordnen, wenn man deren Wirkungen auf eine mildere Weise hervorbringen wollte.

III. Strychnin. *Strychnium.*

Synonyme. Vauqueline, Tetanin.

Geschichte und Vorkommen. Das Strychnin wurde im J. 1818 von *Pelletier* und *Caventou* (s. *Annales de Chim. et de Phys. T.* 10. *p.* 142. und *Trommsdorff's* Neues Journ. d. Pharm. Bd. 3. St. 2. S. 224.) entdeckt. Sie fanden dasselbe in den Ignatiusbohnen (von *Strychnos Ignatia* oder *Ignatia amara*), den Krähenaugen (von *Strychnos Nux vomica*), in dem Schlangenholze (von *Strychnos colubrina*) und in dem Upasgifte (von *Strychnos tieute*), womit die Eingebornen auf *Bornea* ihre Pfeile vergiften. In allen diesen Pflanzenkörpern kommt es mit einer eigenthümlichen Säure, *Igasur-* oder *Strychnossäure* genannt, verbunden mit einem schwer trennbaren gelben Farbestoff, und meistens mit dem Salze von noch einer anderen vegetabilischen Salzbasis, dem Brucin, vermischt vor.

Darstellung. Nach *Pelletier* und *Caventou* stellt man das Strychnin aus den Ignatiusbohnen auf folgende Art dar: Man digerirt die geraspelten Bohnen mit Aether, wodurch ein eigenes Fett ausgezogen wird, und kocht sie dann mehrere Male mit Weingeist aus, bis sie erschöpft sind. Die weingeistigen Auszüge werden zusammengegossen, nach dem Erkalten filtrirt und durch Destillation vom Alkohol befreit. Die zurückbleibende Flüssigkeit, welche nun eine wässerige Lösung des extrahirten Strychninsalzes und Farbestoffs darstellt, wird dann einige Minuten lang mit etwas (ungefähr $\frac{1}{43}$ vom Gewichte der Bohnen) gebrannter Magnesia gekocht, wodurch das Strychnin gefällt und auch die Ignatiussäure in Verbindung mit Magnesia als ein unauflösliches Salz niedergeschlagen wird. Diese niedergeschlagene Masse wird auf ein Filter gebracht, wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und hierauf mit alkoholisirtem Weingeist gekocht. Dieser löst das Strychnin auf und läfst die igasursaure Magnesia unaufgelöst zurück. Die geistige Strychninauflösung wird filtrirt, mit ein wenig Wasser vermischt und bis zur dünnen Syrupsconsistenz abdestillirt. Beim Erhalten der rückständigen Flüssigkeit scheidet sich das Strychnin als ein weisses körniges Pulver ab, welches, wenn es sich nicht weiter vermehrt, mit kaltem Wasser abgespült und auf Druckpapier getrocknet wird. — Man kann das Strychnin, statt mit Magnesia, auch mit Aetzkalilauge oder Aetzammoniakflüssigkeit niederschlagen und es nachher durch Behandlung mit kaltem Wasser reinigen. Das Brucin, von welchem die Ignatiusbohnen nur sehr wenig enthalten, bleibt in der Mutterlauge aufgelöst.

Man stellt jetzt das Strychnin fast allgemein aus den Krähenaugen dar, wobei man nach *Wittstock* am besten auf folgende Art verfährt: die Krähenaugen werden in einer Destillirblase mit dem Doppelten ihres Gewichts Branntwein übergossen und, nach Auffügung des Helms, damit so lange gekocht, bis die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist, worauf sie von der rückständigen Flüssigkeit durch Coliren getrennt, in einem Backofen scharf getrocknet und dann gröblich gepülvert werden. Das gröbliche Pulver wird 2 bis 3 mal mit einer hinreichenden Menge Branntwein digerirt, wobei man dasselbe immer nach der

Digeſtion auspreſst. Die Tinkturen werden zuſammengegoſſen und der Deſtillation unterworfen, ſo lange bis aller Weingeiſt übergegangen iſt. Die rückſtändige Flüſſigkeit wird dann mit der von der Abkochung übriggebliebenen Flüſſigkeit vermiſcht und nach und nach mit einer Auflöſung von Bleizucker verſetzt, ſo lange noch ein Niederſchlag entſteht, wodurch Farbeſtoff, Fett und Pflanzenſäuren in Verbindung mit Bleioxyd gefällt werden. Die Flüſſigkeit, welche jetzt nur noch eſſigſaures Strychnin und Brucin aufgelöſt enthält, wird von dem Niederſchlage abfiltrirt, dann ſoweit abgedampft, daſs für jede 16 Unzen Krähenaugen 6 — 8 Unzen Flüſſigkeit übrig bleibt, hierauf mit $\frac{1}{24}$ ihres Gewichts gebrannter Magneſia vermiſcht und damit mehrere Tage lang ſtehen gelaſſen, damit nicht allein das Strychnin, ſondern auch das Brucin vollſtändig ausgeſchieden werde. Der aus dieſen 2 Salzbaſen und Magneſia beſtehende Niederſchlag wird, um ihn möglichſt rein zu erhalten, auf ein linnenes Filter gebracht, ausgepreſst, wieder mit kaltem Waſſer angerührt und wieder ausgepreſst, worauf er getrocknet, zerrieben und 2 bis 3 mal mit dem Sechsfachen alkoholiſirten Weingeiſtes digerirt wird. Der Weingeiſt löſt das Strychnin und das Brucin auf; er wird, um dieſe Baſen zu gewinnen, bis auf einen kleinen Rückſtand abdeſtillirt, wo dann beim Erkalten der rückſtändigen Flüſſigkeit das Strychnin ſich als ein weiſses kryſtalliniſches Pulver ausſcheidet, während das Brucin in der Mutterlauge noch mit etwas Farbeſtoff verbunden aufgelöſt bleibt. Man trennt das Strychnin von der Mutterlauge, wäſcht es einige Male mit kaltem verdünnten Weingeiſte aus, trocknet es dann an einem ſichern Orte und bewahrt es unter ſeinem Namen in dem Giftſchranke zum mediciniſchen und pharmaceutiſchen Gebrauche auf. Will man es recht rein und kryſtalliſirt darſtellen, ſo löſt man es noch einmal in der kleinſten Menge kochenden Alkohols auf und läſst es aus ſeiner Auflöſung anſchieſsen. Die Mutterlauge, welche das Brucin aufgelöſt enthält, giebt, wenn ſie mit etwas rectificirtem Weingeiſt verdünnt, dann mit gereinigter Knochenkohle digerirt, filtrirt und hierauf dem freiwilligen Verdampfen überlaſſen wird, ziemlich reines Brucin in farbloſen, durchſichtigen, geſchobenen 4ſeitigen Prismen. Oder man vermiſcht die Mutterlauge

mit ſo viel Oxalſäure, daſs ſie ſchwachſauer reagirt, dampft ſie bei gelinder Wärme zur Trockne ab und macerirt die trockne Maſſe bei 0° Celſ. mit abſolutem Alkohol, welcher den Farbeſtoff auflöſt und das Brucin mit Oxalſäure verbunden zurückläſst. Das oxalſaure Brucin wird dann in Waſſer aufgelöſt, durch Magneſia zerſetzt, und der Niederſchlag mit Alkohol behandelt, woraus es nachher beim Erkalten kryſtalliſirt. 12 Unzen Krähenaugen geben im Ganzen 17 bis 18 Gran Strychnin und 10 Gran kryſtalliſirtes Brucin.

Andere digeriren die in einem Backofen getrockneten und noch heiſs gepülverten oder durch Befeuchten mit wenig Waſſer oder Eſſig erweichten und dann zerriebenen Krähenaugen mehrere Male mit höchſtrectificirtem Weingeiſt, deſtilliren von den ſo erhaltenen Tinkturen den Alkohol ab, vermiſchen die zurückbleibende Flüſſigkeit mit vielem Waſſer, kochen dieſelbe mit gebrannter Magneſia, um das Strychnin auszufällen, behandeln den Niederſchlag auf die angezeigte Art erſt mit Waſſer und dann mit alkoholiſirtem Weingeiſt und deſtilliren dann die dadurch erhaltene geiſtige Strychninauflöſung bis zur dünnen Syrupsconſiſtenz ab. Aus dem Rückſtande ſcheidet ſich nach einiger Zeit das Strychnin körnig ab, welches dann durch Waſchen mit kaltem verdünnten Weingeiſt und Umkryſtalliſiren gereinigt wird.

Erklärung. Waſſer, Branntwein und Alkohol löſen aus den Ignatiusbohnen und Krähenaugen alles igaſurſaure Strychnin, das Brucinſalz und andere Beſtandtheile derſelben, wie Fett, Farbeſtoff u. dergl., auf. Wird die Auflöſung mit Magneſia gekocht, ſo werden die Strychnin- und Brucinſalze zerſetzt, wobei das Strychnin wegen ſeiner Unlöslichkeit in Waſſer faſt augenblicklich, das Brucin aber, welches in Waſſer etwas löslich iſt (und in demſelben aufgelöſt bleibt, wenn noch extraktiver Farbeſtoff in der Flüſſigkeit vorhanden iſt), erſt nach einigen Tagen gefällt wird. Durch Behandlung des Niederſchlags mit Alkohol werden das Strychnin und Brucin aufgelöſt und dadurch von der überſchüſſigen Magneſia und den ſalzartigen Verbindungen derſelben befreit. Beim Verdampfen der filtrirten Auflöſung ſcheidet ſich das Strychnin aus, während das Brucin wegen ſeiner leichtern Löslichkeit im Waſſer und Weingeiſt mit etwas Farbeſtoff verbunden aufgelöſt bleibt. — Beim Vermiſchen des wäſſerigen Krähenaugen-Extrakts mit eſſigſaurer Bleiauflöſung treten die mit Strychnin und Brucin verbundenen Säuren, ſo wie das im Extrakte aufgelöſt enthaltene Fett und der Farbeſtoff an das Bleioxyd und fallen damit als unauflösliche Verbindungen nieder. Die Eſſigſäure des

Bleiſalzes verbindet ſich mit dem Strychnin und Brucin zu leicht auflöslichen Salzen, welche dann durch Behandlung mit Magneſia zerſetzt werden.

Eigenſchaften. Das Strychnin kryſtalliſirt aus ſeiner mit etwas Waſſer verdünnten Alkoholauflöſung beim freiwilligen Verdampfen derſelben in ſehr kleinen, weiſsen, glänzenden, 4ſeitigen, von allen 4 Flächen aus zugeſpitzten Prismen. Beim ſchnellen Verdampfen und Erkalten ſeiner Auflöſung ſcheidet es ſich als ein weiſses körniges Pulver aus. Es iſt luftbeſtändig, nicht ſchmelzbar, und wird in der Hitze zerſetzt. Es wirkt nicht auf die Geruchsorgane, ſchmeckt aber höchſt bitter und unangenehm, gleichſam metalliſch, und wirkt ſchon in ſehr kleinen Doſen äuſserſt giftig, giftiger als die Blauſäure; ſein Gegengift ſind die 3 Salzzeuger, namentlich Brom- und Jodtinktur. Es iſt in Waſſer äuſserſt ſchwer auflöslich, denn es erfordert nahe 7000 Th. kaltes und 2500 Th. kochendes Waſſer zu ſeiner Auflöſung; die 100fach verdünnte kalte Auflöſung ſchmeckt noch merklich bitter. Vom Alkohol wird es leicht aufgelöſt, auch wenn er nicht ganz waſſerfrei iſt, gegen Aether aber verhält es ſich unauflöslich. Es reagirt deutlich alkaliſch und neutraliſirt die Säuren vollſtändig, ja es zerſetzt ſogar mehrere metalliſche Salze, indem es ſich mit den Säuren derſelben verbindet und ihre Oxyde niederſchlägt. Seine Verbindungen mit den Säuren, die Strychninſalze, ſind meiſtens kryſtalliſirbar und leicht löslich in Waſſer; ſie ſchmecken höchſt bitter und unangenehm, wirken äuſserſt giftig, werden von Gallustinktur gefällt und nehmen im trocknen Zuſtande mit Salpeterſäure vermiſcht eine rothe Farbe an, wenn ſie nur eine Spur vom Brucin enthalten, was faſt immer der Fall iſt. Das Strychnin beſteht nach *Pelletier* und *Dumas* aus 78,22 Kohlenſtoff, 6,54 Waſſerſtoff, 8,92 Stickſtoff und 6,38 Sauerſtoff: ſein Atomengewicht iſt = 382,40.

Anwendung. Das Strychnin und ſeine Verbindung mit Salpeterſäure werden ſeit einiger Zeit als Arzneimittel innerlich gegen Lähmungen aller Art, gegen örtliche Atrophien, jedoch nur in ſehr kleinen Doſen, angewendet. Die mediciniſche Anwendung derſelben erfordert die gröſste Vorſicht, denn das Strychnin und ſeine Salze gehören zu den heftigſten und gefährlichſten Giften, welche bis jetzt bekannt ſind.

IV. Cinchonin und Chinin. *Cinchonium et Chinium.*

Geſchichte. Dr. *Gomès* entdeckte im J. 1811 in der grauen Chinarinde eine eigenthümliche kryſtalliſirbare Subſtanz, welche er als den wirkſamen Beſtandtheil der Rinde erkannte und *Cinchonin* nannte. *Houtton de Labillardière*, welcher das Cinchonin nach dem von *Gomès* angegebenen Verfahren für *Thenard* darzuſtellen hatte, bemerkte eine auffallende Aehnlichkeit deſſelben mit den damals bekannten vegetabiliſchen Salzbaſen; er wurde jedoch durch andere Arbeiten verhindert, ſeine Beobachtung weiter zu verfolgen und lud die Herren *Pelletier* und *Caventou* ein, ſeine Verſuche fortzuſetzen. Dieſe Chemiker nahmen *H. d. Labillardière's* Einladung an, ſtellten das Cinchonin dar, unterſuchten daſſelbe mit der ihnen eigenen bekannten Genauigkeit näher, und entdeckten gar bald, daſs es in der That die Eigenſchaften einer Salzbaſis beſitze. Dieſe intereſſante Entdeckung veranlaſste die Herren *Pelletier* und *Caventou*, die verſchiedenen Sorten der Chinarinde, die bereits von *Fourcroy*, *Vauquelin* u. A. unterſucht worden waren, nochmals zu analyſiren, um auszumitteln, an welche Säure das Cinchonin in der Rinde gebunden ſey. Als ſie nun dieſe ihre Unterſuchung auch auf die gelbe und rothe Chinarinde ausdehnten, ſo entdeckten ſie in erſterer, nämlich in der gelben Chinarinde noch eine zweite, von dem Cinchonin verſchiedene, Chinabaſis, der ſie den Namen *Chinin* gaben; in der rothen China fanden ſie Cinchonin, jedoch in gröſserer Quantität als in der grauen Rinde, nnd gepaart mit dem neuentdeckten Chinin. Später fanden ſie dieſe beiden Baſen in den verſchiedenen Chinaſorten beiſammen, wiewohl in verſchiedenen Verhältniſſen: es lieferte ihnen nämlich die *graue* oder *braune* China (von *Cinchona condaminea lancifolia*) viel Cinchonin und ſehr wenig Chinin, die *gelbe* (von *Cinchona cordifolia*) viel Chinin und ſehr wenig Cinchonin, und die *rothe* (von *Cinchona oblongifolia*) beide Chinabaſen in ungefähr gleicher Menge. In allen Rinden ſind dieſe 2 Salzbaſen mit Chinaſäure verbunden als Salze enthalten. *Pelletier's* und *Caventou's* höchſt intereſſante Abhandlung über die China und die 2 Chinabaſen findet ſich vollſtändig mitgetheilt in *Buchner's* Repert. f. d. Pharm. Bd. 12. S. 1—99.

Man erkannte dieſe 2 Chinabaſen ſehr bald als die wirkſamen Beſtandtheile der China und führte ſie daher nach kurzer Zeit als Arzneimittel ein. Man ſtellte ſie anfangs nach der von *Pelletier* und *Caventou* befolgten Methode dar, änderte dieſe aber nachher auf verſchiedene Weiſe ab. Das zweckmäſsigſte Verfahren der Darſtellung der Chinabaſen verdanken wir Herrn *Voreton* (ſ. *Annales de Chim. et de Phys. T.* 17. *p.* 439) und manche Verbeſſerung deſſelben den Herren *Herrmann* (ſ. *Schweigger's* Journ. n. R. Bd. 12. S. 353), *Henry*, *Duflos* (Berl. Jahrb. f. Pharm. Bd. 12. S. 103.) *Stoltze*, *Wittſtock* und andern Chemikern.

Darſtellung. Man befolgt bei der Darſtellung der 2 Chinabaſen ein ganz gleiches Verfahren und

wendet zur Darſtellung des Cinchonins vorzugsweiſe die graue oder braune Chinarinde, zur Darſtellung des Chinins aber die Königschina an (man kann auch ſolche Chinarinde, welche in den Apotheken zu Infuſionen oder Decocten gebraucht worden iſt, zur Gewinnung dieſer Salzbaſen benutzen, denn letztere werden vom Waſſer nie vollſtändig ausgezogen, ſondern bleiben gröſstentheils in der Rinde zurück). Man macerirt, nach *Voreton*, die gröblich gepulverte China mit der 6fachen Gewichtsmenge Waſſer, welches mit $\frac{1}{18}$ vom Gewichte der Rinde Salzſäure angeſäuert iſt, 24 Stunden lang, ſeiht dann das Flüſſige ab, preſst den Rückſtand aus und behandelt dieſen auf gleiche Art ſo oft mit ſalzſäuerlichem Waſſer, bis dieſes keinen bittern Geſchmack mehr annimmt. Die vereinigten Aufgüſſe werden filtrirt, mit gebrannter Magneſia oder Kalkhydrat geſättigt und mit einem zur Zerſetzung der ſalzſauren Chinabaſen hinreichendem Ueberſchuſs davon bis auf die Hälfte, oder noch weiter, eingekocht. Nach dem Erkalten wird die Flüſſigkeit von dem Niederſchlag abgegoſſen, letzterer einigemal mit kaltem Waſſer ausgewaſchen, dann getrocknet und hierauf 2 bis 3 mal mit alkoholiſirtem Weingeiſt digerirt oder ausgekocht, wodurch die gefällten Chinabaſen aufgelöſt werden, die man dann nach einer der unten zu beſchreibenden Methoden von einander trennt und reinigt.

Dieſes Verfahren liefert zwar die Chinabaſen reiner als manches andere Verfahren, iſt aber, nach *Stoltze*, nicht vortheilhaft, weil zur vollſtändigen Eduktion der Chinabaſen in der Kälte eine 5 bis 6 malige Behandlung der China mit ſalzſaurem Waſſer erforderlich iſt. *Duflos* und *Stoltze* empfehlen, die gepulverte China 3 mal mit ſalzſaurem Waſſer bei einer Temperatur von + 50° Celſ. zu digeriren, zu jeder Digeſtion auf 40 Theile China 2 Theile gewöhnliche Salzſäure (von 1,13 ſpec. Gewichte) und ſo viel Waſſer anzuwenden, als nöthig iſt, um dem gröblichen Chinapulver eine Breiform zu geben, und dann die China nach jedesmaliger Digeſtion gut auszupreſſen. Bei dieſem Verfahren werden die Chinabaſen allerdings in kurzer Zeit und mit wenig Waſſer vollſtändig ausgezogen, es werden aber auch zugleich mehrere farbige Beſtandtheile der China mit extrahirt, die man entfernen muſs, wenn man die Baſen durch

die nachherige Fällung möglichst rein erhalten will. Man bewirkt die Entfernung dieser fremdartigen Materien zum Theil dadurch, dafs man die *freie* Säure des Chinaauszuges mit kohlensaurem Kalk oder verdünnter Aetzkaliauflösung fast ganz neutralisirt, und dann die nur noch schwachsaure Flüssigkeit so weit verdunstet, dafs für jedes Pfund der in Arbeit genommenen China nur noch 2 Pfund derselben übrig bleiben: der in der freien Säure aufgelöst gewesene Farbestoff scheidet sich dann aus und kann nun von der Flüssigkeit durch Filtriren derselben getrennt werden. Der auf dem Filter bleibende Farbestoff wird einigemal mit Wasser ausgelaugt und hierauf das ganze Filtrat unter fleifsigem Umrühren mit so viel Kalkmilch vermischt, bis Kurkumepapier von der Flüssigkeit stark gebräunt wird. Man nimmt gewöhnlich auf den Auszug von 1 Pfund China 5 bis 6 Quentchen gebrannten Kalk. Es entsteht sogleich ein farbiger Niederschlag, welcher nach einigen Stunden von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet wird. Der getrocknete Niederschlag wird zerrieben und 2 bis 3 mal mit alkoholisirtem Weingeist kochend behandelt, wodurch die Chinabasen aufgelöst und so von dem überschüssigen, zum Theil mit Extraktiv-, Farbe- und Gerbestoff verbundenen, Kalk getrennt werden. Man filtrirt die alkoholische Auflösung kochendheifs und scheidet aus derselben die Chinabasen auf die anzuzeigende Art ab.

Der berühmte Dr. *Herrmann* (Administrator der chemischen Fabrik in Schönebeck) befolgt bei der Darstellung der Chinabasen ein Verfahren, welches noch zweckmäfsiger als das eben beschriebene ist. Derselbe zieht die Chinarinde auf die angezeigte Art durch Digestion mit Wasser aus, welches 1 Procent Salzsäure enthält, dampft den sauren Auszug so weit ab, bis er ein specifisches Gewicht von 1,100 bis 1,109 zeigt, und fällt dann aus demselben alle farbige Stoffe mit einer Auflösung von frisch bereitetem Zinnchlorür, von der unter beständigem Umrühren nach und nach so viel zugesetzt wird, bis die Flüssigkeit nur noch eine weingelbe Farbe hat (wozu auf den Auszug von 1 Pfund China ungefähr ½ Loth Zinnchlorür erforderlich ist). Die Flüssigkeit wird dann nach einigen Stunden klar abgegossen oder filtrirt und

das in ihr noch aufgelöste Zinn mit einer Auflösung vom ersten, zweiten oder dritten Schwefelkalium ausgeschieden, wobei jedoch von diesem kein Ueberschuss angewendet werden darf, weil sonst Chinabase mit gefällt werden könnte (120 Gran = $\frac{1}{2}$ Loth Zinnchlorür werden von 71 Gran des ersten Schwefelkaliums zersetzt). Nach einigen Tagen Ruhe erscheint der so behandelte Chinaauszug fast wasserhell: man giesst oder filtrirt ihn hierauf von dem Niederschlage ab und fällt die in ihm aufgelöst enthaltenen Chinabasen mit einer Auflösung von Kalihydrat, von der man unter beständigem Umrühren so viel zusetzt, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Die gefällten Chinabasen werden auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Erscheinen sie nach dem Trocknen noch nicht rein (farbelos) genug, so werden sie nochmals in verdünnter Salzsäure aufgelöst und (nachdem die Auflösung mit gereinigter thierischer Kohle digerirt und filtrirt worden) wieder durch Kaliauflösung gefällt. — Der Auszug der Königschina wird beim Vermischen mit Zinnsolution nicht gleich getrübt, er wird aber beim nachherigen Zusatz von Schwefelkalium-Auflösung ebenfalls fast ganz entfärbt. Mit dem Zinn wird etwas Chinin und Cinchonin gefällt, man kann aber die gefällte Basis mit Wasser ausziehen oder, besser, den Zinnniederschlag trocknen und denselben gelegentlich bei einer künftigen Chinaextraktion mit anwenden.

Einige Chemiker, namentlich *Badollier* und *Guilbert* (s. *Schweigger's* Journ. n. R. Bd. 13. S. 469.) beginnen die Darstellung der Chinabasen damit, dass sie die China mit alkalischen Flüssigkeiten, z. B. mit einer sehr verdünnten Kaliauflösung oder Aetzammoniakflüssigkeit behandeln, um die Säure, den Farbestoff, das Gummi u. s. w. auszuziehen, und extrahiren dann die so ausgelaugte China auf die angezeigte Art mit salzsäurehaltigem Wasser. Man erhält bei diesem Verfahren allerdings den grössern Theil der in der China vorhandenen Basen gleich ziemlich rein, aber es findet doch dabei einiger Verlust Statt. *Stoltze* giebt als eine vortheilhafte Modification dieser Methode folgende Vorschrift: 1 Theil gröblich gepulverter Chinarinde wird mit 4 bis 6 Theilen guten Kalkwasser so weit eingekocht, bis das Ganze eine breiartige Masse bildet, worauf man diese erkalten läst

und das Flüſſige ausprefst. Dieſe Operation wird noch 2 mal auf dieſelbe Weiſe wiederholt. Die ſo ausgekochte China rührt man dann mit Waſſer an, das mit $\frac{1}{17}$ des Gewichts der China Salzſäure von 1,175 ſpec. Gewicht angeſäuert iſt, ſo daſs das Gemeng einen Brei bildet, welchen man 24 Stunden lang bei einer Temperatur von + 50° bis 60° Celſ. digeriren läſst, worauf die Flüſſigkeit ausgepreſst und die rückſtändige Rinde noch einmal mit einer gleichen Quantität Waſſer und Salzſäure behandelt und wieder ausgepreſst wird. Die erhaltene ſaure Flüſſigkeit läſst man ſich klären, concentrirt ſie durch Abdampfen bei mäſsiger Wärme und ſchlägt die Chinabaſen daraus mit Aetzkaliauflöſung nieder.

Man kann dieſes von *Scholtze* vorgeſchriebene Verfahren keine Verbeſſerung der von *Badollier* und *Guilbert* vorgeſchlagenen Methoden nennen, denn das Kalkwaſſer löſt den Farbeſtoff der China nicht auf, ſondern bildet vielmehr mit ihm eine im Waſſer unauflösliche Verbindung, wovon man ſich überzeugen kann, wenn man China mit verdünntem Aetzammoniak digerirt, dann die dunkelfarbige Flüſſigkeit abſeiht und mit Kalkwaſſer vermiſcht; nach kurzer Zeit erfolgt ein voluminöſer brauner Niederſchlag, welcher aus Chinafarbeſtoff und Kalk beſteht, und die Flüſſigkeit wird wieder faſt ganz farblos.

Trennung des Chinins und Cinchonins. Es giebt mehrere Methoden, die 2 Chinabaſen von einander zu trennen und jede derſelben iſolirt darzuſtellen. Soll aber die Trennung gut gelingen, ſo müſſen ſie völlig frei von Farbeſtoff und harziger Materie ſeyn, wie ſie immer erhalten werden, wenn man bei ihrer Darſtellung das von *Herrmann* angegebenen Verfahren befolgt. Erſcheinen ſie (d. h. die nach andern Methoden dargeſtellten Chinabaſen) im gefällten oder in ihrem in Alkohol aufgelöſten Zuſtande noch farbig, ſo muſs man ſie aufs Neue in verdünnter Salzſäure auflöſen, die Auflöſung erſt mit ein wenig Zinnchlorür und dann mit Schwefelkalium behandeln, um alle fremdartige Materie zu entfernen, und ſie darauf aus der filtrirten Auflöſung wieder durch Aetzkali oder Aetzammoniakflüſſigkeit fällen. Der mit kaltem Waſſer gereinigte und getrocknete Niederſchlag wird nun entweder mit ſeinem 6 - bis 10fachen Gewichte Aether digerirt, welcher das Chi-

nin auflöſt und das Cinchonin zurückläſst oder, beſſer, in kochendem alkoholiſirten Weingeiſt aufgelöſt und die Auflöſung bis auf die Hälfte ihres Volumens (oder noch etwas weiter) abgedampft, wo dann beim Erkalten das Cinchonin in Kryſtallen anſchieſst, das leicht auflösliche Chinin aber, mit ſehr wenig Cinchonin vermiſcht, in der Auflöſung zurückbleibt. Durch langſames Verdampfen der rückſtändigen Auflöſung erhält man anfangs noch ein wenig Cinchonin in Kryſtallen und zuletzt das Chinin als eine poröſe grauweiſse Maſſe.

Noch beſſer laſſen ſich die 2 Chinabaſen dadurch von einander trennen, daſs man ſie in etwas überſchüſſiger verdünnter Schwefelſäure auflöſt und die Auflöſung zur Kryſtalliſation abdampft. Es kryſtalliſirt dann beim Erkalten der Flüſſigkeit zweifach (ſaures) ſchwefelſaures Chinin, und in der Mutterlauge bleibt das Cinchonin, nur noch mit ſehr wenig Chinin verunreinigt, als ſaures Salz aufgelöſt zurück. Wenn dieſe Mutterlauge kein Chininſalz mehr abſetzt, ſo verdünnt man ſie mit Waſſer, ſchlägt aus ihr das Cinchonin mit Aetzkalilauge nieder, wäſcht den Niederſchlag mit kaltem Waſſer aus, trocknet denſelben und löſt ihn dann in kochendem Alkohol auf; beim Erkalten und ſpäter bei erneuertem Abdampfen der filtrirten Auflöſung ſcheidet ſich das Cinchonin in kleinen farbloſen Kryſtallen aus, und das Chinin bleibt in der Mutterlauge zurück, woraus es durch Verdunſten derſelben bis zur Trockne abgeſchieden und dann durch nochmaliges Auflöſen in Aether gereinigt werden kann. — Das kryſtalliſirte zweifach-ſchwefelſaure Chinin wird mit wenig kaltem Waſſer abgeſpült, in (heiſsem) deſtillirtem Waſſer aufgelöſt und mit Aetzkalilauge gefällt; der weiſse flockige Niederſchlag iſt reines Chinin, welches nach dem Auswaſchen mit kaltem Waſſer getrocknet und aufbewahrt wird. — Man erhält, nach *Michaelis*, aus 1 Pfund Königschina 154 bis 280 Gran Chinin, und aus 1 Pfund der verſchiedenen gelben und braunen Chinaarten 12 bis 50 Gran Cinchonin und 12 bis 80 Gran Chinin. Die cinchoninreichſte China iſt die *China fuſca Humalies*, von welcher 1 Pfund (zu 14 Groſchen) 60 Gran Cinchonin und 34 Gran Chinin liefert (ſ. *Hufeland's* Journal. April 1824. S. 112.).

Erklärung. Die 2 Chinabasen sind in den verschiedenen Arten der Chinarinde mit Chinasäure verbunden als Salze enthalten. Diese verwandeln sich bei Einwirkung des Wassers in auflösliche saure und unauflösliche basische Salze, und können daher durch diese Flüssigkeit allein nicht ganz ausgezogen werden. Setzt man aber dem Wasser Salzsäure oder Schwefelsäure zu, so werden jene Salze in leicht auflösliche saure salz- oder schwefelsaure Salze verwandelt und als solche vollständig extrahirt. Das Zinnchlorür fällt den gleichzeitig mit aufgelösten Chinafarbestoff so vollständig, dass der saure Chinaauszug dadurch ganz entfärbt wird. Die Alkalien, der Kalk und die Magnesia zersetzen, wegen ihrer stärkern Affinität zu den Säuren, die in der Flüssigkeit aufgelösten Chinasalze und schlagen die Chinabasen nieder.

Eigenschaften des Chinins. Das Chinin erscheint im gefällten Zustande als eine poröse grauweisse Masse, die beim Zerreiben zu einem weissen Pulver wird. Es krystallisirt aber, nach *Pelletier*, aus seiner Auflösung in absolutem Alkohol, bei freiwilligem Verdampfen derselben, in büschelförmig zusammengehäuften, seidenartig glänzenden Nadeln. Es enthält sowohl in seinem amorphen als auch in seinem krystallisirten Zustande 3 bis 4 Procent Wasser, welches bei gelindem Erhitzen entweicht, wobei das Chinin schmilzt, eine durchsichtige Flüssigkeit bildend, welche beim Erkalten zu einer durchscheinenden harzartigen Masse erstarrt. Es ist luftbeständig, geruchlos und besitzt einen äusserst bittern Geschmack, welcher ganz der eigenen Bitterkeit der China gleich ist. Es ist im Wasser ziemlich auflöslich: 200 Th. kochendes Wasser lösen 1 Th. Chinin auf. Von Alkohol und Aether wird es leicht und in grosser Menge aufgelöst. Seine Auflösung in Alkohol schmeckt bitterer, als die des Cinchonins und reagirt alkalisch; beim Verdampfen derselben setzt es sich als eine weiche, klebrige Masse ab. Es besteht nach *Pelletier* und *Dumas* aus 75,00 Kohlenstoff, 6,66 Wasserstoff, 8,45 Stickstoff und 10,40 Sauerstoff. Sein Atomengewicht ist nach *Baup* = 360.

Das Chinin neutralisirt die Säuren vollständig und bildet mit denselben krystallisirbare neutrale und saure Salze, wovon viele in Wasser und einige auch in Alkohol und Aether auflöslich sind. Alle Chininsalze schmecken ausgezeichnet bitter nach China, und werden im aufgelösten Zustande von den Alkalien, alkalischen Erden, von dem Ammoniak und von Galläpfeltinktur gefällt; der durch letztere veranlasste Nieder-

schlag ist gerbesaures Chinin, welches nicht im Wasser, wohl aber in Alkohol und gesäuertem Wasser auflöslich ist.

Eigenschaften des Cinchonins. Das Cinchonin krystallisirt (aus seiner Auflösung in Alkohol) in zarten, weissen, glänzenden 4seitigen Prismen, oder dünnen prismatischen Nadeln, welche das Licht stark brechen und beim Erhitzen kein Wasser ausgeben. Es ist luftbeständig, geruchlos und schmeckt anfangs schwach, später aber stark und anhaltend bitter, dem Chinin ähnlich. Es ist kaum in kaltem, wohl aber in 2500 Theilen kochendem Wasser auflöslich. Vom Alkohol wird es viel schwerer, als das Chinin, aufgelöst. Die Auflösung schmeckt bitter nach China und reagirt alkalisch. Das mit Farbestoff und Chinin vermischte Cinchonin ist auch im wässerigen Alkohol leicht löslich. Vom Aether wird es nur wenig oder fast gar nicht aufgelöst und kann daher durch diese Flüssigkeit vom anhängenden Chinin befreit werden. Es besteht nach *Pelletier* und *Dumas* aus 76,97 Kohlenstoff, 6,22 Wasserstoff, 9,02 Stickstoff und 7,79 Sauerstoff. Sein Atomengewicht ist = 312, es hat also eine etwas grössere Sättigungscapacität, als das Chinin.

Das Cinchonin verhält sich gegen die Säuren wie das Chinin, und bildet mit denselben sowohl neutrale, als saure Salze, die zwar meistens krystallisirbar, aber auflöslicher als die Chininsalze sind, und wie diese von den Alkalien, der Galläpfeltinktur u. s. w. gefällt werden.

Prüfung und *Anwendung.* Die 2 Chinabasen müssen die hier angeführten Eigenschaften besitzen, sich leicht in salzsaurem Wasser zu einer bitter schmeckenden Flüssigkeit auflösen, sich auch beim Erhitzen an der Luft flammend entzünden und dabei vollständig verbrennen. — Man wendet sie theils rein, theils mit Schwefelsäure verbunden innerlich bei Wechselfiebern als die wirksamsten Heilmittel an. Sie wirken nicht giftig, sondern aufregend, ungefähr wie Kaffee.

V. Emetin. *Emetina, Emetium, Emetinum.*

Geschichte und *Vorkommen.* Diese vegetabilische Salzbasis wurde zuerst von *Bucholz* (s. dessen Taschenbuch für Scheidekünstler 1818. S. 97.) und fast gleichzeitig von *Pelletier* und *Magendie* (s. *Schweigger's* Journ. f. Ch. u. Ph. Bd. 19. S. 440—453.) in der Ipecacuanha-Wurzel (von *Psychotria emetica, Cephaëlis emetica, Viola emetica* u. s. w. abstammend) entdeckt und als der brechenerregende Bestandtheil

der letztern, worin sie mit Gallussäure (?) verbunden seyn soll, erkannt. *Dumas* und *Pelletier* (s. *Schweigger's* Journ. n. R. Bd. 10. S. 93 ff.) stellten sie zuerst, im J. 1825, chemisch rein dar, entdeckten ihre Alkalität und mittelten ihre elementare Zusammensetzung aus.

Darstellung. Das unreine Emetin, welches in Frankreich officinell und dort unter dem Namen: *Extractum Ipecacuanhae* und *Emétine colorée* bekannt ist, wird am leichtesten auf folgende Art erhalten: Gepulverte Ipecacuanha wird wiederholt mit der 6-fachen Menge höchst rectificirten Weingeistes digerirt, bis sie erschöpft ist. Sämmtliche Tinkturen werden zusammengegossen, filtrirt und, um den Alkohol wieder zu gewinnen, in einer mit Vorlage versehenen Retorte bis auf ein kleines Volumen abdestillirt, worauf die rückständige braune und trübe Flüssigkeit in einer Porzellanschale bei sehr mäfsigem Feuer vollends dis zur Extraktconsistenz abgedampft wird. Das so erhaltene Extrakt löst man dann in einer hinreichenden Menge heissen destillirten Wassers auf, filtrirt die Auflösung, verdunstet das braune Filtrat bei gelinder Wärme in einer flachen Porzellanschale bis zur Syrupsdicke und trocknet hierauf das Evaporat in einer Trockenstube völlig aus, so dafs es nach dem Erkalten spröde ist, worauf die trockne Masse in luftdicht verschlossenen Gläsern unter dem Namen *unreines Emetin* aufbewahrt wird. — Nach einer andern Vorschrift soll man die gepulverte Ipecacuanha mit Wasser heifs extrahiren, den wässerigen Auszug zur Trockne verdampfen, das trockne Extrakt mit Weingeist digeriren, die geistige Tinktur filtriren und diese durch Destillation und Abdampfen zur Trockne bringen.

Das *reine* Emetin wird nach der von *Pelletier* und *Dumas* gegebenen Vorschrift auf folgende Art gewonnen: Man digerirt die gepulverte Brechwurzel zuvörderst mit Aether, welcher ein riechendes Fett aufnimmt, und hierauf, nach Absonderung des ätherischen Auszugs, mit kochendem alkoholisirten Weingeist, welcher (das (in Aether unauflösliche) Emetinsalz, harzige und farbige Stoffe u. s. w. auflöst. Der geistige Auszug wird filtrirt, mit etwas Wasser vermischt und der Alkohol davon abdestillirt, worauf der Rückstand, noch mit etwas Wasser vermischt, von einem ausgeschiedenen fetten Stoffe abfiltrirt und das

Filtrat mit einer zur Sättigung der freien Säure und zur Zerſetzung des Emetinſalzes hinreichenden Menge gebrannter Magneſia gekocht wird. Man erhält dadurch einen Niederſchlag, welcher aus Emetin und überſchüſſiger Magneſia beſteht. Derſelbe wird nach dem Erkalten des gekochten Gemenges von der Flüſſigkeit getrennt, mit ſehr kaltem Waſſer ausgewaſchen, getrocknet und dann mit der 6 - bis 8fachen Menge alkoholiſirten Weingeiſtes digerirt. Dieſer löſt das Emetin auf, während die mit etwas Extraktivſtoff verbundene Magneſia unaufgelöſt zurückbleibt. Man filtrirt die Emetinauflöſung noch warm und dampft dieſelbe bei gelinder Wärme bis zur Trockne ab, wo dann das Emetin als eine noch ſchwach gefärbte pulverige Maſſe zurückbleibt. Um daſſelbe ganz rein und farblos zu erhalten, löſt man es wieder in ſehr verdünnter Salzſäure auf, digerirt die Auflöſung mehrere Stunden lang mit gereinigter thieriſcher Kohle, filtrirt ſie und fällt aus ihr das Emetin mit überſchüſſiger gebrannter Magneſia. Der Niederſchlag wird mit eiskaltem Waſſer gewaſchen, getrocknet und das Emetin mit heiſsem Alkohol ausgezogen, das dann nach dem Verdampfen des letztern farblos zurückbleibt. Die Flüſſigkeiten, woraus das Emetin gefällt worden, und das Waſſer, womit daſſelbe gewaſchen worden, enthalten noch eine Portion Emetin aufgelöſt und müſſen, um dieſes zu gewinnen, bis zur dünnen Syrupsconſiſtenz abgedampft werden. Das nach einiger Zeit aus dem Evaporat ſich abſcheidende Emetin kann dann geſammelt und auf die angezeigte Art gereinigt werden.

Man hat noch nicht verſucht, das Emetin aus der Brechwurzel durch Behandlung derſelben mit ſalzſaurem Waſſer zu extrahiren und es aus dem ſauren Auszuge, nach vorhergegangener Reinigung deſſelben mit Zinnchlorür, durch Aetzkalilauge zu fällen. Dieſes Verfahren, welches *Herrmann* bei der Darſtellung der Chinabaſen befolgt, muſs weit vortheilhafter und zweckmäſsiger, als das von *Pelletier* vorgeſchriebene, ſeyn.

Eigenſchaften. Das unreine Emetin erſcheint als eine bräunlichrothe, an den Kanten durchſcheinende, ſtarre Maſſe. Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, muſs daher in luftdicht verſchloſſenen Glä-

ſern aufbewahrt werden, iſt geruchlos, hat einen bittern, etwas herben Geſchmack und wirkt ſchon in geringen Doſen brechenerregend. Es löſt ſich leicht in Waſſer und Weingeiſt, aber nicht in Aether auf.

Das reine Emetin iſt ein weiſses oder gelblich weiſses Pulver, welches ſich an der Luft dunkler färbt und ſchon bei + 50° Celſ. ſchmilzt. Es iſt geruchlos, ſchmeckt ſchwach bitter und wirkt, innerlich genommen, weit ſtärker brechenerregend, als das unreine Emetin. Es löſt ſich ſchwer in kaltem, leichter in heiſsem Waſſer und am leichteſten in Alkohol. In Aether iſt es ganz unauflöslich. Es reagirt alkaliſch, ſättigt daher die Säuren, bildet aber mit denſelben keine kryſtalliſirbaren Salze, ſondern nur gummiähnliche Maſſen, welche im Waſſer leicht löslich ſind, ſehr bitter und ſcharf ſchmecken, innerlich wie Emetin wirken und von Galläpfeltinktur mit grauweiſser Farbe gefällt werden. Das Emetin beſteht nach *Pelletier* und *Dumas* aus 64,57 Kohlenſtoff, 7.77 Waſſerſtoff, 4,30 Stickſtoff und 22,95 Sauerſtoff. Sein Atomengewicht iſt noch nicht erforſcht.

Anwendung. Das unreine Emetin wird jetzt häufig ſtatt der Ipecacuanha als Brechmittel angewendet. Von den reinen Emetinſalzen iſt noch keines officinell. Eine Auflöſung von eſſigſaurem Emetin in Wein mit Zucker geſchwängert könnte ſtatt des in ſeiner Wirkung oft ſehr ungleichen Ipecacuanhaſyrups gebraucht werden.

Violin. Dieſer in allen Theilen der Pflanze von *Viola odorata* vorkommende Stoff iſt ſowohl in ſeinen phyſiſchen und chemiſchen Eigenſchaften, als auch in ſeiner Wirkung auf den Organismus dem Emetin ganz ähnlich und wird wie dieſes dargeſtellt.

Veratrin oder *Sabadillin.* Dieſe Salzbaſis wurde im J. 1819 von *Meiſsner* und bald darauf auch von *Pelletier* und *Caventou* entdeckt (ſ. *Schweigger's* Journ. Bd. 25. S. 377. und Bd. 31. S. 178). Sie findet ſich im Sabadillſamen (von *Veratrum Sabadilla*), in der weiſsen Nieswurzel (von *Veratrum album*) und in der Zeitloſenwurzel (von *Colchicum autumnale*) mit Gallusſäure oder einer dieſer ähnlichen Säure verbunden. Sie wird auf dieſelbe Art wie das Strychnin, oder auf folgende Weiſe dargeſtellt: Man kocht zerſtoſsenen Sabadillſamen mit deſtillirtem Waſſer aus, vermiſcht den colirten Abſud mit einer Auflöſung von Bleizucker ſo lange, bis kein Niederſchlag mehr erfolgt, wodurch eine Menge vegetabiliſcher Stoffe ausgeſchieden werden, filtrirt dann die Flüſſigkeit, ſcheidet aus dem Filtrat das überſchüſſig zugeſetzte Bleiſalz durch einen Strom von Schwefelwaſſerſtoffgas aus, filtrirt die Flüſſigkeit wieder und kocht dieſelbe dann mit gebrannter Magneſia, wodurch das Vera-

trin gefällt wird. Man trennt dieses (d. h. den aus Veratrin und Magnesia bestehenden Niederschlag) von der überstehenden Flüssigkeit, wäscht es mit kaltem Wasser aus und löst es in kochendem Alkohol (starkem Weingeist) auf, woraus es durch Abdampfen (oder auch durch Vermischen der Auflösung mit Wasser) abgeschieden wird.

Das Veratrin erscheint in völlig reinem Zustande als ein weisses Pulver, welches luftbeständig ist und, wie das Emetin, schon bei + 50° Cels. schmilzt. Es ist geruchlos, erregt aber, wenn es in die Nase kommt, heftiges und gefährliches Niesen; es schmeckt scharf und brennend, aber nicht bitter und wirkt, innerlich genommen, schon in den kleinsten Dosen, brechenerregend und purgirend (in grösseren Gaben bringt es Starrkrampf hervor). Es ist in kaltem Wasser fast unauflöslich und fordert 1000 Th. kochendes Wasser zur vollständigen Lösung. Im Weingeist ist es sehr leicht, im Aether aber fast gar nicht auflöslich. Es reagirt alkalisch, neutralisirt daher die Säuren, bildet aber damit Salze, welche nicht krystallisirbar sind, sondern gummiähnliche Massen bilden, die sich leicht in Wasser lösen, scharf und brennend schmecken und giftig wirken. Das Veratrin besteht aus 66,75 Kohlenstoff, 8,54 Wasserstoff, 5,04 Stickstoff und 19,60 Sauerstoff. Sein Atomengewicht, nach der Sättigungscapacität der Schwefelsäure berechnet, ist = 602.

VI. Caffein. *Coffeum.*

Geschichte. Das Caffein wurde im J. 1820 von *Runge* (s. dessen phytochemische Entdeckungen Th. 1. S. 144.) entdeckt. *Robiquet* stellte dasselbe ein Jahr später dar. *Runge*, *Pelletier* und *Caventou* hielten es anfangs für eine vegetabilische Salzbasis, aber *Robiquet* und *Caventou* zeigten nachher, dass es sich chemisch indifferent verhalte, d. h. dass es weder basisch noch sauer reagire. *Dumas* und *Pelletier* (s. *Schweigger's* Journ. n. R. Bd. 10. S. 95.) analysirten das Caffein und mittelten dadurch zwar die elementare Zusammensetzung, aber nicht die chemische Constitution desselben aus, welche mit der des Harnstoffs analog zu seyn scheint. *Döbereiner* erkannte das Caffein als das wirksamste Mittel zur Heilung der *Diabetes mellitus*.

Darstellung. Die einfachste Art, das Caffein darzustellen, besteht nach *Runge* und *Garot* (s. *Journal de Pharmacie.* May 1826. p. 234.) darin, dass man zerstossenen (ungerösteten) Kaffee zweimal mit kochendem Wasser infundirt, dann die braunen Flüssigkeiten nach dem Erkalten so lange mit einer Auflösung von Bleizucker oder, noch besser, mit Bleiessig vermischt, bis kein Niederschlag (welcher eine pistaziengrüne Farbe hat) mehr entsteht, hierauf die wasserklare Flüssigkeit von dem Niederschlage absondert, dieselbe durch Schwefelwasserstoffgas von dem überschüssigen Bleisalz befreit und

endlich, nachdem ſie filtrirt worden, in einer Porzellanſchale zur Kryſtalliſation, d. h. ſo weit abdampft, bis ein Tropfen des Evaporats auf einem kalten Körper Kryſtalle abſetzt. Beim Erkalten des Evaporats ſchieſst das Caffein daraus in ziemlich farbloſen, ſeidenglänzenden Nadeln an, die durch Auflöſen in kochendem Waſſer, Digeriren der Auflöſung mit gereinigter thieriſcher Kohle und Kryſtalliſiren von adhärirender Eſſigſäure und färbender Materie befreit werden. Die von dem kryſtalliſirten Caffein abgegoſſene und ausgepreſste Mutterlauge wird wiederholt ſo oft abgedampft, als noch Caffein daraus anſchieſst. Nach *Döbereiner's* Erfahrung erhält man das Caffein nur dann leicht in kryſtalliniſcher Form, wenn man das ſyrupsdicke Evaporat mit Alkohol behandelt, wodurch das Caffein aufgelöſt und von einer Portion Schleim, der die Kryſtalliſation deſſelben hindert, befreit wird. Aus der abgedampften alkoholiſchen Auflöſung kryſtalliſirt dann das Caffein leicht in der ihm eigenen Form.

Nach *Robiquet* wird zerſtoſsener ungeröſteter Kaffee mit kaltem deſtillirten Waſſer 48 Stunden lang macerirt, die gelblich braune Infuſion durch Leinewand filtrirt und dann mit gebrannter Magneſia vermiſcht, wodurch die Flüſſigkeit dunkelgrün wird. Letztere wird hierauf von der Magneſia abfiltrirt, zur Trockne abgedampft und der Rückſtand mit Weingeiſt ausgezogen, der eine ſchwachgrünliche Farbe annimmt und beim Abdeſtilliren und fernern Verdampfen ein eben ſo gefärbtes Pulver oder Kryſtalle von Caffein zurückläſst, die man durch wiederholtes Auflöſen in Weingeiſt oder kochendem Waſſer und Behandeln der Auflöſung mit thieriſcher Kohle reinigt.

Erklärung. Der rohe Kaffee enthält Schleim, Harz, Fett, Eiweiſs, einen ſauren grünfärbenden Extraktivſtoff und Caffein. Wird derſelbe mit Waſſer behandelt, ſo erhält man eine Auflöſung von Schleim, (Eiweiſs), grünfärbender Materie und Caffein. Beim Vermiſchen dieſer Auflöſung mit eſſigſaurem Bleioxyd werden der Schleim, das Eiweiſs und die grünfärbende Materie von dem Bleiſalze niedergeſchlagen (wodurch die Flüſſigkeit völlig farblos wird), während das Caffein und die Eſſigſäure des Bleiſalzes aufgelöſt bleiben. Schwefelwaſſerſtoffgas ſcheidet aus der gefällten Flüſſigkeit das noch in derſelben enthaltene Bleioxyd als Schwefelblei ab. Beim Verdampfen der eſſigſauren Caffeinauflöſung entweicht der gröſste Theil der Eſſigſäure, und das Caffein ſcheidet ſich wegen ſeiner Schwerauflöslichkeit kryſtalliniſch ab.

Eigenſchaften. Das reine Caffein kryſtalliſirt, nach *Robiquet*, beim Erkalten ſeiner concentrirten geiſtigen oder wäſſerigen Auflöſung in ſeidenartigen, amianthähnlichen Filamenten (biegſamen Nadeln), die nach *Garot* ſilberweiſs und ſchwachbläulich ſind, aus ſauren Flüſſigkeiten aber in langen, durchſichtigen, wenig biegſamen, feinen Prismen. Es iſt luftbeſtändig, ſchmilzt nach *Robiquet* ſehr leicht zu einer durchſichtigen Flüſſigkeit, verflüchtigt ſich und ſublimirt in, der Benzoeſäure ähnlichen, Nadeln ohne Rückſtand (?). Es iſt in kaltem Waſſer leicht, in kochendem aber noch leichter auflöslich, ſo daſs eine geſättigte heiſse Auflöſung beim Erkalten zu einem kryſtalliniſchen Magma gerinnt. Es löſt ſich leichter in Weingeiſt, als in abſolutem Alkohol auf, und iſt darum in Aether unauflöslich. Es iſt geruchlos und beſitzt einen ſehr ſchwachen, etwas bittern und unangenehmen Geſchmack. Von Säuren und Alkalien ſoll es nicht verändert werden. Es beſteht, nach *Dumas* und *Pelletier*, aus 46,51 Kohlenſtoff, 4,81 Waſſerſtoff, 21,54 Stickſtoff und 27,14 Sauerſtoff, iſt mithin die ſtickſtoffreichſte Subſtanz des Pflanzenreichs.

Anwendung. Bis jetzt hat man noch nicht das reine Caffein, ſondern immer nur den Aufguſs des rohen Kaffee's als Arzneimittel angewendet. Soll der Kaffeeaufguſs aber die Wirkung des Caffeins äuſsern, ſo muſs man ihn mit Magneſia vermiſcht nehmen laſſen.

Problematiſche Salzbaſen. Viele andere vegetabiliſche Stoffe, welche man in neuerer Zeit entdeckt und als Salzbaſen erkannt hat, ſind theils nicht officinell, theils noch zu problematiſch, als daſs man ſie für die wirkſamen Beſtandtheile der Pflanzenkörper, woraus ſie dargeſtellt worden, anſehen könnte. Es gehören hieher:

1) das *Aesculin* aus den wilden Kaſtanien,
2) das *Aſarin* aus der Haſelwurzel,
3) das *Atropin* aus der Tollkirſche (*Atropa Belladonna*),
4) das *Chelidonin* aus dem Safte von *Chelidonium majus*,
5) das *Cicutin* oder *Coniin* von *Conium maculatum*,
6) das *Cornin* aus der Rinde und dem Holze von *Cornus florida*,
7) das *Corydalin* aus der *Corydalis tuberoſa*,
8) das *Daturin* aus dem Stechapfel (*Datura Stramonium*),
9) das *Digitalin* aus der *Digitalis purpurea*,
10) das *Eupatorin* aus dem Kraute von *Eupatorium cannabinum*,
11) das *Guaronin* aus der Guarona,
12) das *Hyoscyamin* aus dem Bilſenkraut (*Hyoscyamus niger*),

13) das *Rhabarbarin* aus der Rhabarber,
14) das *Salicin* aus der Rinde von *Salix alba*,
15) das *Sanguinarin* aus der Wurzel von *Sanguinaria canadensis*,
16) das *Solanin* aus den Beeren des Nachtschattens und den meisten Solanumarten.
17) das *Smilacin* aus der Sarsaperille,
18) das *Picrotoxin* aus den Kockelskörnern

u. a., die man in *Fechner's* Repertor. d. org. Chemie, so wie auch in *Geiger's* Handbuch der Pharmacie beschrieben findet.

Nicotin. Nur die (flüssige und flüchtige) Salzbasis des Tabacks, welche *Reimann* und *Posselt* (s. *Buchner's* Repertor. Bd. 32. S. 361.) im J. 1828 entdeckt, dargestellt und untersucht haben, verdient noch wegen ihrer ausgezeichneten Eigenschaften, und weil sie der medicinischwirksame Bestandtheil des Tabacks zu seyn scheint, erwähnt zu werden. Genannte Chemiker stellten dieselbe aus den Blättern von *Nicotiana Tabacum*, *rustica*, *macrophylla*, *glutinosa* sowohl durch Destillation der trocknen Blätter mit $\frac{1}{12}$ Aetzkali und der nöthigen Menge Wassers in wässerigem Zustande, als als auch durch Extraktion derselben mit schwefelsaurem Wasser und nachherige Zersetzung des schwefelsauren Nikotins mit Kalk u. s. w. rein dar. Bei der Darstellung des Narkotins nach der letztern Methode verfährt man auf folgende Art: 12 Pfund trockene Tabaksblätter werden mit Wasser, welches mit etwas (2 bis 4 Loth) Schwefelsäure angesäuert ist, ausgekocht. Das geseihte Decoct wird bei gelindem Feuer bis zur Extraktdicke abgedampft und das Extrakt mit Weingeist von 0,817 spec. Gew. digerirt, um das schwefelsaure Nicotin aufzulösen. Die geistige Auflösung wird (durch ein mit Weingeist genässtes Filter) filtrirt, mit $\frac{1}{6}$ oder $\frac{1}{8}$ seines Volumens Wasser vermischt und durch Destillation eingeengt, bis aller Alkohol übergegangen ist. Der Rückstand wird dann mit so viel (oder auch etwas mehr) trocknem Kalkhydrat vermischt, als Schwefelsäure angewendet worden, um das schwefelsaure Nicotin zu zersetzen, und aufs Neue der Destillation unterworfen. Das wässerige Destillat, welches Nicotin und etwas Ammoniak enthält, wird mit Aether geschüttelt, welcher einen Theil Nicotin aufnimmt. Man scheidet den nicotinhaltigen Aether von der wässerigen Flüssigkeit, giesst letztere wieder auf den Rückstand von der ersten Destillation zurück und destillirt abermals, wodurch wieder ein Destillat erhalten wird, aus welchem sich durch Schütteln mit Aether eine Portion Nicotin abscheiden lässt. Man wiederholt diese Destillation und Behandlung des Destillats mit Aether so oft, bis der Rückstand in der Retorte nicht mehr scharf, sondern nur noch bitter schmeckt, und schreitet dann zur Trennung des Nicotins. Der mit Nicotin geschwängerte Aether wird zu dem Ende zuvörderst mit etwas trocknem Chlorcalcium in Berührung gesetzt und damit von Zeit zu Zeit geschüttelt, um das in ihm enthaltene Wasser abzuscheiden, und dann bei gelinder Wärme der Destillation unterworfen, so lange bis aller Aether übergegangen ist. Das Nicotin, welches erst bei einer Temperatur von + 140° Cels. destillirt, bleibt in der Retorte als eine braune

Flüſſigkeit zurück; es wird in einem nach und nach bis zu + 140° bis 160° Celſ. erhitzten Oelbade in eine trockne Vorlage überdeſtillirt und dann in luftdicht verſchloſſenen Gläſern aufbewahrt. Auf dieſe Art erhält man aus 12 Pfund trockenen Tabacksblättern nahe 2 Drachmen Nicotin. — Die hier beſchriebene Methode der Darſtellung des Nicotins iſt noch mancher Verbeſſerung fähig. Wahrſcheinlich iſt auch in dem Safte, welcher ſich beim Rauchen des Tabacks in dem Sacke der Tabackspfeifen anſammelt, Nicotin enthalten.

Das Nicotin iſt eine faſt farbloſe, durchſichtige, ölartige Flüſſigkeit, welche noch bei — 6° Celſ. tropfbar, und ſpecifiſch ſchwerer als Waſſer iſt. Es riecht, beſonders beim Erwärmen, widerlich ſcharf, tabacksähnlich, beſitzt einen äuſserſt brennend ſcharfen, lang anhaltenden Geſchmack und wirkt giftig. Es wird an der Luft dunkler, dicklicher und zum Theil zerſetzt. Es iſt flüchtig, deſtillirt bei + 140° Celſ. langſam in farbloſen Tropfen und kommt bei + 246° Celſ. ins Sieden, wobei es ſich jedoch partiell zerſetzt und eine harzige braune Subſtanz hinterläſst. Es läſst ſich nicht durch eine Flamme entzünden, brennt aber mittelſt eines Dochtes mit hellleuchtender ruſsender Flamme. Es miſcht ſich mit Waſſer, Weingeiſt und Aether in jedem Verhältniſſe, reagirt in ſeinem mit Waſſer gemiſchten Zuſtande alkaliſch, neutraliſirt die Säuren vollſtändig und bildet damit Salze, welche meiſtens leicht löslich, zum Theil kryſtalliſirbar, geruchlos und von ſehr ſcharfem Tabacksgeſchmack ſind. Die Auflöſungen der Nicotinſalze laſſen ſich ohne Zerſetzung abdampfen, werden von den Alkalien leicht zerſetzt und geben mit Platinchlorid einen reichlichen gelben, körnigen Niederſchlag. Es beſteht aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff, Stickſtoff und Sauerſtoff in noch nicht ausgemittelten Verhältniſſen.

Achter Abſchnitt.

Von den officinellen Verbindungen der Sauerſtoffſäuren mit Sauerſtoffbaſen. Sauerſtoffſalze.

Wir nennen die in dem zweiten und ſiebenten Abſchnitte abgehandelten Säuren *Sauerſtoffſäuren*, weil ihre ſaure Reaction oder Acidität durch den Sauerſtoff bedingt iſt, und die in denſelben Abſchnitten abgehandelten baſiſchen Oxyde und organiſchen Salzbaſen *Sauerſtoffbaſen*, weil ihre baſiſche Reaction oder Alkalität ebenfalls durch den in ihnen enthaltenen Sauerſtoff entwickelt iſt. Jene Säuren und dieſe Baſen verhalten ſich gegen einander in der Berührung, wie die Salzzeuger und die Metalle; ſie können ſich nämlich, wie dieſe, gegenſeitig durchdringen und ſo neutraliſiren, daſs alle Differenz derſelben verſchwindet, und Verbindungen bilden, welche in vieler Hinſicht den Elementar - oder Haloidſalzen ähnlich ſind, und die daher, und weil ihre Beſtandtheile Sauerſtoff enthalten, *Sauerſtoffſalze* genannt werden. Man bezeichnet jedes Sauerſtoffſalz beſonders nach dem Namen ſeiner Baſis, dergeſtalt, daſs man dieſem den Namen der Säure als Beiwort vorſetzt, und nennt alſo z. B. eine Verbindung der Salpeterſäure mit Kali: *ſalpeterſaures Kali;* mit Silberoxyd, *ſalpeterſaures Silberoxyd*; mit Chinin, *ſalpeterſaures Chinin* u. ſ. w. Man betrachtet jedes Sauerſtoffſalz als neutral, wenn es aus *gleichen* Atomen Säure und Baſis zuſammengeſetzt iſt. Reagirt es bei einem richtigen Verbindungsverhältniſſe ſeiner Beſtandtheile ſauer, ſo iſt ſeine Baſis entweder von amphoterer Natur (baſiſch und ſauer, wie z. B. die Thonerde, welche ſich mit ſauren und baſiſchen Oxyden verbinden kann), oder von der Art, daſs ſie von einem Beſtandtheil des reagirenden Pigmentes abgeſtoſsen und dieſes dadurch von der mit ihr verbundenen Säure afficirt werden kann. Von ſolcher Art ſind die meiſten Erzmetalloxyde, und dieſe bilden daher mit den Säuren immer ſauer rea-

girende Salze. Die Alkalien und alkalischen Erden, das Ammoniak und mehrere organische Salzbasen neutralisiren die Säuren vollständig, und man nannte daher sonst die Salze mit alkalischer oder alkalisch-erdiger Basis *Neutralsalze*, die Salze mit erdiger oder erzmetallischer Basis aber *Mittelsalze*.

Gewisse Sauerstoffsalze haben die Eigenschaft, sich mit einem bestimmten Ueberschuss von Säure, d. h. mit mehr als 1 Atom derselben zu verbinden und damit zu krystallisiren. Diese Salze schmecken sauer, reagiren wie Säuren, und werden daher *saure Salze* genannt. In denselben sind die Basen gewöhnlich entweder mit 2, 4 oder mit $1\frac{1}{2}$, 3 mal so viel Säure, als in dem neutralen Salze, verbunden. Beispiele von sauren Salzen, worin 1 Atom Basis mit 2 Atomen Säure verbunden ist, sind das saure schwefelsaure Kali, der Weinstein, das Sauerkleesalz.

Andere Sauerstoffsalze haben das Eigenthümliche, dass sie einen bestimmten Ueberschuss von Basis aufnehmen und damit krystallisiren oder als unauflösliche Verbindungen sich ausscheiden. Diese Salze nennt man *basische* oder *mit Basis übersättigte Salze*, wie z. B. das basische essigsaure Bleioxyd, der mineralische Turpeth u. s. w. In den basischen Salzen ist, nach *Berzelius*, die Säure mit $1\frac{1}{2}$, 2, 3, 4, 6 bis 12 mal so viel Basis gesättigt, als sie im neutralen Salze von derselben Basis aufnimmt.

Manche Säure kann sich mit 2 Basen und manche Base mit 2 Säuren zu einem homogenen, durch Krystallisation nicht zersetzbaren, Salze verbinden. Dergleichen Verbindungen nennt man *Doppelsalze*, und zwar *Doppelsalze mit einer Säure*, wenn sie (wie z. B. das Seignetsalz) aus zwei Basen und einer Säure bestehen, oder *Doppelsalze mit einer Base*, wenn sie aus zwei Säuren und einer Base zusammengesetzt sind. — Salze, welche aus zwei Säuren und zwei Basen bestehen, wie z. B. der Boraxweinstein, nennt man *Zwillingssalze*.

Wir theilen hier die Sauerstoffsalze ab 1) in Sauerstoffsalze mit alkalischer und alkalisch-erdiger Basis, 2) in Sauerstoffsalze mit erdiger und erzmetallischer Basis und 3) in Sauerstoffsalze mit ammoniakalischer, ätherischer und organischer Basis.

Erste Abtheilung.

Von den Sauerstoffsalzen mit alkalischer und alkalisch-erdiger Basis.

I. Sauerstoffsäuren und Kali.

1) Salpetersaures Kali. *Kali nitricum.*

Synonyme. Salpeter, prismatischer Salpeter (*Nitrum*), *Nitras kalicus*, *Nitras Potassae.*

Vorkommen und *Gewinnung.* Dieses schon seit den ältesten Zeiten bekannte Salz findet sich häufig fertig gebildet in Asien, Aegypten, am Ganges, in Spanien und andern wärmern Ländern, und wird auch künstlich erzeugt dadurch, daſs man thierische (stickstoffhaltige) Stoffe in Berührung mit Asche und kalkhaltiger Erde unter dem Zutritte der Luft und unter Mitwirkung von Feuchtigkeit verwesen läſst (wozu eigene Anstalten, *Salpeterpflanzungen* genannt, vorhanden sind), wodurch die Elemente derselben, der Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, oxydirt und in Kohlensäure, Wasser und Salpetersäure verwandelt werden; die 2 ersten Oxyde entweichen gas- und dampfförmig, das letztere aber, nämlich die Salpetersäure, verbindet sich mit den vorhandenen Salzbasen und bildet damit salpetersaure Salze (salpetersaures Kali, salpetersauren Kalk, salpetersaure Magnesia u. s. w.), welche nach einiger Zeit (nach 1, 2 bis 3 Jahren) mit Wasser ausgelaugt und dann auf Salpeter verarbeitet werden. Man filtrirt zu dem Ende die Lauge durch Asche oder vermischt dieselbe mit einer Auflösung von kohlensäuerlichem Kali, wodurch der salpetersaure Kalk und die salpetersaure Magnesia zersetzt werden und salpetersaures Kali gebildet wird, welches man hierauf durch Versieden (Abdampfen) der Lauge in krystallinischer Form darstellt. Das krystallisirte Salz ist jedoch noch unrein (enthält noch viele extraktive Stoffe und Kochsalz) und heiſst daher *roher Salpeter* (*Nitrum crudum*) oder *Salpeter vom ersten Anschuſs.* Die natürlichsten und zugleich ergiebigsten Salpeterpflanzungen sind die Schafställe, wenn der Boden derselben aus einer kalkhaltigen Erde besteht.

Reinigung. Man reinigt den rohen Salpeter zum technischen Gebrauche entweder auf die Art, daſs man ihn bei gelinder Hitze schmilzt — wodurch der Extraktivstoff zerstört wird — und ihn dann umkrystallisirt, oder so, daſs man ihn im gröblich gepulverten Zustande mit $\frac{1}{5}$ seines Gewichtes kaltem Wasser oder einer kalt bereiteten Auflösung von Salpeter übergieſst, damit einige Tage lang in Berührung läſst, dann die Flüssigkeit abläſst und diese Operation einigemal, jedoch mit immer kleineren Mengen Wassers

oder Salpeterauflöſung, wiederholt, bis er farblos erſcheint, worauf man das rückſtändige Salz entweder trocknet, dann bis zum Schmelzen erhitzt und die geſchmolzene Maſſe in eiſerne Formen ausgieſst, oder in der kleinſten Menge kochenden Waſſers auflöſt und durch Kryſtalliſation noch mehr reinigt. Der ſo auf die eine oder andere Art gereinigte Salpeter heiſst *geläuterter Salpeter* (*Nitrum purum fuſum ſ. cryſtalliſatum*). Derſelbe iſt in den meiſten Fällen zum pharmaceutiſch - chemiſchen Gebrauche rein genug. Es kommt aber auch Salpeter im Handel vor, welcher noch mit Chlorkalium oder Chlornatrium und zuweilen auch noch mit unzerſetzten ſalpeterſauren Erdſalzen verunreinigt iſt. Ein ſolcher Salpeter muſs, beſonders wenn er zum mediciniſchen Gebrauche beſtimmt iſt, vor ſeiner Anwendung gereinigt werden, was gewöhnlich auf folgende Art geſchieht: Man löſt eine beliebige Menge des zu reinigenden Salpeters in ſeinem gleichen Gewichte kochenden Waſſers auf und verſucht, ob die Auflöſung auf Zuſatz einiger Tropfen einer Auflöſung von gereinigter Potaſche getrübt werde; iſt dieſs der Fall, ſo ſetzt man von dieſer der Salpeterauflöſung ſo lange zu, bis kein Niederſchlag mehr erfolgt oder bis die Auflöſung anfängt, alkaliſch zu reagiren, filtrirt dann die Flüſſigkeit und läſst dieſelbe in einer Porzellanſchale kryſtalliſiren. Die nach dem Erkalten der heiſs filtrirten Auflöſung gebildeten Kryſtalle trennt man von der Mutterlauge, ſpült ſie gut mit kaltem Waſſer ab und trocknet ſie auf Flieſspapier. Die abgegoſſene Mutterlauge wird bis auf die Hälfte abgedampft und dann wieder der Kryſtalliſation überlaſſen, welche Operation ſo oft wiederholt wird, als noch reine Salpeterkryſtalle anſchieſsen. Die erſten Anſchüſſe ſind die reinſten und dieſe hebt man als *gereinigten Salpeter* (*Nitrum ſ. Kali nitricum depuratum*) zum pharmaceutiſchen und mediciniſchen Gebrauche auf. Die zuletzt angeſchoſſenen, minder reinen Kryſtalle kann man entweder nochmals reinigen, oder zu andern Zwecken z. B. zum Einſalzen des Fleiſches verwenden. —

Ein zweckmäſsigeres Verfahren, den Salpeter zu reinigen, iſt folgendes: Man löſt den rohen oder geläuterten Salpeter in ſeinem gleichen Gewichte kochenden Waſſers auf, filtrirt die Auflöſung, während

ſie noch heiſs iſt, und rührt ſie dann in einer Porzellanſchale, oder auch in einem kupfernen Keſſel, den man in kaltes Waſſer ſtellt, ſo lange um, bis ſie erkaltet iſt. Durch dieſes Umrühren wird die regelmäſsige Kryſtalliſation geſtört, der Salpeter ſcheidet ſich während des Erkaltens ſeiner Auflöſung in kleinen Spieſschen oder Körnchen aus, die ſich auf dem Boden des Gefäſses zu einem Salzpulver anhäufen. Sobald kein Salzpulver mehr gebildet wird, gieſst man die Flüſſigkeit ab, bringt die ganze Salzmaſſe auf einen mit Waſſer genäſsten leinenen Sack oder Spitzbeutel und läſst die Mutterlauge abtröpfeln. Das zurückbleibende Salzpulver wäſcht man dann einigemal mit kleinen Mengen kalten deſtillirten Waſſers aus, drückt nachher den Sack gegen eine geneigte Ebene, um die Lauge noch mehr auszupreſſen und trocknet hierauf das Salz auf Flieſspapier. Der ſo behandelte Salpeter iſt chemiſch rein und giebt, wenn er zerrieben wird, ein völlig trocknes, blendendweiſses Pulver. Die abgegoſſene und abgetröpfelte, mit dem Waſchwaſſer vereinigte, Mutterlauge wird zur Kryſtalliſation abgedampft und das kryſtalliſirte Salz als roher Salpeter benutzt.

Ehemals befreite man den Salpeter von Chlorkalium und Chlornatrium auf die Art, daſs man den auf gewöhnliche Weiſe (durch Umkryſtalliſiren) gereinigten Salpeter in Waſſer auflöſte und zu der Auflöſung ſo lange eine Auflöſung von ſalpeterſaurem Silberoxyd ſetzte, bis kein Niederſchlag von Chlorſilber mehr erfolgte, worauf man die Auflöſung filtrirte und, nachdem ein zufälliger Ueberſchuſs von Silberſalz durch kohlenſäuerliches Kali entfernt worden war, zur Kryſtalliſation beförderte. Dieſe Reinigungsart iſt aber koſtſpielig und fordert einen vorſichtigen Arbeiter.

Darſtellung. Will man das ſalpeterſaure Kali in irgend einer Abſicht, z. B. zur Belehrung angehender Pharmaceuten, ſelbſt bereiten, ſo vermiſche man verdünnte Salpeterſäure nach und nach mit kleinen Portionen einer Auflöſung von Kalihydrat oder kohlenſaurem Kali ſo lange, bis die Säure ihren ſauren Geſchmack und die Eigenſchaft das Lackmuspapier zu röthen verloren hat, oder bis, bei Anwendung von kohlenſaurem Kali, kein Aufbrauſen mehr erfolgt, und dampfe dann die neutrale Flüſſigkeit zur

Kryſtalliſation ab. Oder man vermiſche eine Auflöſung von ſalpeterſaurem Kalk mit einer Auflöſung von kohlenſäuerlichem oder ſchwefelſaurem Kali ſo lange, bis kein Niederſchlag (von kohlenſaurem oder ſchwefelſaurem Kalk) mehr entſteht, filtrire dann die Flüſſigkeit und befördere dieſelbe zur Kryſtalliſation.

Erklärung. Die Oxydation des Stickſtoffs bei der Verweſung thieriſcher Körper findet nur Statt, wenn dieſe mit baſiſcher Materie, namentlich mit Kalk, in Berührung ſtehen und nicht dem Einfluſſe des Lichtes ausgeſetzt ſind. Es bildet ſich dann ſalpeterſaurer Kalk ($CaO + NO^5$), welcher leicht auflöslich iſt und daher mit Waſſer ausgelaugt werden kann. Wird die Auflöſung deſſelben mit Aſche oder Potaſche behandelt, ſo tritt die Säure des Kalkſalpeters an das Kali der Aſche und bildet damit ſalpeterſaures Kali, welches im Waſſer aufgelöſt bleibt, während der Kalk ſich mit der Kohlenſäure des Kalis zu kohlenſaurem Kalk verbindet, welcher als eine im Waſſer unauflösliche Verbindung zu Boden fällt. Denn $2\,(CaO + NO^5) + (2\,KO + CO^4) = 2\,(KO + NO^5) + (2\,CaO + CO^4)$. Durch wiederholtes Löſen und Umkryſtalliſiren oder auch durch bloſses Auslaugen mit Waſſer, welches mit Salpeter geſättigt iſt, wird der rohe Salpeter von den extraktiven Theilen und Chloriden gröſstentheils gereinigt. Der Zuſatz von kohlenſäuerlichem Kali dient zur Zerſetzung der noch in ihm vorhandenen ſalpeterſauren Erdſalze. Das Umrühren der heiſs bereiteten geſättigten Salpeterauflöſung geſchieht darum, damit keine groſsen Kryſtalle entſtehen, weil dieſe eine Menge longitudinaler Zwiſchenräume enthalten, die auf Flüſſigkeiten capillariſch wirken und daher ſtets eine Portion unreiner Mutterlauge in ſich aufnehmen und ſo feſthalten, daſs ſie weder durch Abſpülen der Kryſtalle mit Waſſer, noch durch Trocknen derſelben auf Flieſspapier entfernt werden kann. Bei der geſtörten körnigen Kryſtalliſation findet dieſer Umſtand nicht Statt.

Eigenſchaften. Das ſalpeterſaure Kali kryſtalliſirt in farblos durchſichtigen, langen, unregelmäſsigen, prismatiſchen geſtreiften Kryſtallen oder, bei groſsen Maſſen. in groſsen 6ſeitigen Prismen mit 2 breitern Flächen und mit 2flächiger Zuſpitzung, inwendig mit longitudinalen Höhlungen verſehen. Es iſt luftbeſtändig, ſchmilzt in ſchwacher Rothglühhitze und nimmt beim Erſtarren ein grobſtrahliges Gefüge an. In höherer Temperatur giebt es Sauerſtoffgas aus und wird zuerſt in ſalpetrigſaures Kali und dann in Stickſtoffoxyd-Kali verwandelt; letzteres zerfällt endlich in Sauerſtoffgas, Stickgas und Kali. Es beſitzt einen ſtechend ſalzigen, bitterlich kühlenden Geſchmack und reagirt weder ſauer, noch baſiſch. Im Waſſer

iſt es leicht löslich: 100 Th. Waſſer von 0° Celſ. Temperatur löſen 13,3 Th., von + 18° 29 Th., von 45° 74,5 Th. und von 97° 236 Th. Salpeter auf. Bei ſeiner Auflöſung wird viel Wärme gebunden und es entſteht daher Kälte. Enthält es Kochſalz, ſo löſt ès ſich leichter auf, weil es durch dieſes in ſalpeterſaures Natron verwandelt und dabei Chlorkalium gebildet wird. Auf glühenden Kohlen verpufft es lebhaft und wird dabei total zerſetzt; die Produkte dieſer Zerſetzung ſind Kohlenſäure, Kali (mit Kohlenſäure begabt) und Stickgas. Der Salpeter beſteht aus gleichen Atomen Salpeterſäure (= 54) und Kali (= 47,2) und enthält kein Kryſtallwaſſer; das Atomengewicht deſſelben iſt daher 101,2. Die chemiſche Formel für den Salpeter iſt $KO + NO^5$ oder KNO^6, nach *Berzelius* $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$.

Prüfung. Der reine Salpeter muſs die angeführten Eigenſchaften beſitzen Seine Auflöſung in deſtillirtem Waſſer darf weder von ſalpeterſaurem Silberoxyd, noch von ſalpeterſaurer Baria, auch nicht von kohlenſäuerlichem Kali gefällt werden; wird ſie von dieſen Reagentien bloſs getrübt, und von Hydrothionwaſſer nicht gefärbt, ſo enthält der Salpeter nur Spuren von Chloriden, ſchwefelſaurem Kali und ſalpeterſauren Erdſalzen, die ihn zum pharmaceutiſchen Gebrauche nicht untauglich machen.

Anwendung. Das ſalpeterſaure Kali wird überaus häufig angewendet und zwar 1) als innerliches Arzneimittel, 2) zur Bereitung der Salpeterſäure, 3) zum verpuffenden Verbrennen mehrerer Metalle, 4) zur Verfertigung des *Schieſspulvers*, beſtehend aus 2 Atomen = 203 Gew. Th. Salpeter, 2 Atomen = 32 Gew. Th. Schwefel und 3 Atomen = 36 Gew. Th. höchſt fein zertheilter, poröſer Pflanzenkohle, 5) zur Bereitung des *Knallpulvers*, beſtehend aus 1 Atom Salpeter, 1 Atom kohlenſäuerlichem Kali und 2 Atomen Schwefel, welches beim langſamen Erhitzen (in einem Löffel oder eiſenblechenen Schälchen) bis zum Schmelzen mit betäubendem Knalle abbrennt, 6) zur Darſtellung der *indianiſchen Weiſsfeuermaſſe*, ein Gemeng aus 24 Th. gepulverten Salpeter, 6 Th. Schwefelblumen und 2 Th. fein gepulverten rothen Arſenik, welches beim Anzünden (mit glühendem Schwamme) faſt mit Sonnenglanze verbrennt, 7) zur Bereitung der chemiſchen Flüſſe, z. B. des *Beaumeſchen ſchnellen Fluſſes*, welcher ein inniges Gemeng von 3 Th. gepulvertem Salpeter, 1 Th. Schwefelblumen und 1 Th. feinen trocknen Sägeſpänen iſt, und des *Reducir* - oder *ſchwarzen Fluſſes*, welcher durch Verpuffen eines Gemenges von 2 Th. gepulverten Weinſteins und 1 Th. gepulverten Salpeters im bedeckten Tiegel erhalten und zur leichten Reduction ſchwer reducirbarer Erzmetalloxyde gebraucht wird u. ſ. w.

2) Kohlenſaures Kali.

Das Kali verbindet ſich mit der Kohlenſäure in 8 verſchiedenen Verhältniſſen und bildet damit zwei baſiſche Salze und ein neutrales Salz, nämlich *halbkohlenſaures*, *dreiviertelkohlenſaures* und *neutrales* oder *einfachkohlenſaures Kali*. Von dieſen Salzen ſind nur das erſte und dritte officinell. Man kann ſie, Behufs der Belehrung, durch directe Verbindung der Kohlenſäure mit Kali auf folgende Art darſtellen: Man fülle eine Flaſche von 100 bis 120 Cubikzoll Capacität auf die S. 109—111 angezeigte Art ganz mit Kohlenſäuregas an, bringe dann in die aufrecht geſtellte Flaſche eine concentrirte Auflöſung von 1 Quentchen Kalihydrat, verſchlieſse die Flaſche bloſs mit Papier (damit Luft eindringen könne, wenn die Kohlenſäure abſorbirt wird) und laſſe dieſelbe 12 bis 24 Stunden ruhig ſtehen. Nach dieſer Zeit wird man den Boden der Flaſche mit Kryſtallen bedeckt finden, welche neutrales kohlenſaures Kali ſind. Löſt man nun einen Theil dieſer Kryſtalle in Waſſer auf und kocht die Auflöſung einige Zeit, ſo entwickelt ſich $\frac{1}{4}$ der gebundenen Kohlenſäure und man erhält dreiviertelkohlenſaures Kali, welches im Waſſer aufgelöſt bleibt, beim Erkalten der concentrirten Auflöſung aber ebenfalls in Kryſtallen anſchieſst, die ſich aber von den des neutralen Salzes darin unterſcheiden, daſs ſie alkaliſch reagiren und an der Luft feucht werden. Erhitzt man endlich das neutrale oder dreiviertelkohlenſaure Kali bis zum Glühen, ſo verliert erſteres $\frac{1}{2}$ und letzteres $\frac{1}{3}$ von ſeiner Kohlenſäure und als Rückſtand bleibt halbkohlenſaures Kali, welches nicht oder nur ſchwer kryſtalliſirbar iſt, ſtark alkaliſch reagirt und an der Luft ſchnell zerflieſst.

a) Halbkohlenſaures Kali. *Kali ſubcarbonicum.*

Synonyme. Kohlenſäuerliches oder baſiſch-kohlenſaures Kali, mildes Kali, luftvolles Pflanzenlaugenſalz (*Alkali vegetabile aëratum*), Weinſteinſalz (*Sal Tartari*), Potaſchenkali, *Carbonas kalicus.*

Darſtellung. Dieſes alkaliſche Salz findet ſich nicht natürlich, ſondern wird erzeugt 1) beim Verbrennen kalihaltiger Pflanzen und pflanzenſaurer Kaliſalze, z. B. des Weinſteins, des eſſigſauren Kalis u. ſ. w., 2) beim Verpuffen des Salpeters mit Kohle oder mit Weinſtein, 3) beim Glühen des ſchwefelſauren Kalis mit Kohle, Eiſen und kohlenſaurem Kalk, 4) beim Behandeln des erſten Schwefelkaliums mit kohlenſaurem Ammoniak und 5) beim Erhitzen des neutralen kohlenſauren Kalis. Man ſtellt es zum pharmaceutiſchen Gebrauche meiſtens aus der calcinirten Potaſche auf die oben S. 141 beſchriebene Art oder auf folgende Weiſe dar: Die calcinirte Potaſche wird in einem Gefäſse von Steinzeug oder Eiſen mit dem dop-

pelten Gewichte heifsen Waffers übergoffen und das Ganze, unter öfterm Umrühren, fo lange ftehen gelaffen, bis die zufammenhängenden Stücke der Potafche zerfallen find. Man filtrirt dann die Flüffigkeit durch dichte, mit Waffer genäfste Leinewand, verdampft diefelbe fo weit, bis auf ihrer Oberfläche ein Salzhäutchen erfcheint oder bis fie ein fpec. Gewicht von 1,52 zeigt, und läfst fie mehrere Tage lang an einem kalten Orte ftehen, damit die fremdartigen, kryftallifirbaren Salze (fchwefelfaures Kali, Chlorkalium u. f. w.) fich ausfcheiden. Man giefst hierauf die Flüffigkeit von den ausgefchiedenen Salzen möglichft klar ab und verdampft diefelbe in einem blanken eifernen Keffel, zuletzt unter fleifsigem Umrühren mit einem eifernen Spatel, bis zur ftaubigen Trockne. Die trockne Salzmaffe ift halbkohlenfaures Kali, welches noch etwas fchwefelfaures und kiefelfaures Kali und Chlorkalium enthält; fie wird nach dem Erkalten noch einmal in ihrem gleichen Gewichte kalten deftillirten Waffers aufgelöft, die Auflöfung filtrirt, wieder bis zur ftaubigen Trockne abgedampft und dann unter dem Namen *gereinigte Potafche* oder *Kali fubcarbonicum e Cineribus clavellatis* in luftdicht verfchloffenen Gläfern aufbewahrt. — Ift die Potafche fehr mit Kiefelfäure verunreinigt, was der Fall ift, wenn eine concentrirte klare Auflöfung der Potafche beim Vermifchen mit einer Auflöfung von Salmiak eine fchleimartige Materie (Kiefelfäurehydrat) fallen läfst, fo kann man fie, nach *Trommsdorff*, auf die Art davon befreien, dafs man fie (die Potafche), gröblich gepulvert, in mehrere weite fteinzeugene Schalen vertheilt und diefe offen fo lange in einen feuchten Keller ftellt, bis die Potafche zum Theil zerfloffen ift. Je länger man fie auf diefe Art der feuchten Luft ausfetzt, defto mehr zieht fie Kohlenfäure an, und defto vollkommener fcheidet fich die in ihr enthaltene Kiefelfäure ab. Man übergiefst dann die zerfloffene Potafche mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichts Waffer, läfst das Ganze, unter öfterm Umrühren, noch einige Tage lang ftehen, filtrirt hierauf die Flüffigkeit durch einen mit Waffer genäfsten Spitzbeutel von dichter Leinewand und dampft diefelbe auf die angezeigte Art bis zur ftaubigen Trockne ab. Der unaufgelöfte Theil der Potafche giebt, wenn er mit kochendem Waffer behandelt und die filtrirte Auflöfung zur Kry-

ſtallifation befördert wird, eine bedeutende Menge ſchwefelſaures Kali, und zuletzt, wenn von dieſem nichts mehr kryſtalliſirt, eine Flüſſigkeit, welche Chlorkalium und noch etwas kohlenſaures Kali aufgelöſt enthält, und die man mit Vortheil zur Sättigung des aus ſaurem ſchwefelſauren Kali beſtehenden Rückſtandes von der Bereitung der Salpeterſäure benutzen kann.

Ein reineres halbkohlenſaures Kali, als die Potaſche liefert, läſst ſich aus dem rohen und gereinigten Weinſtein bereiten. Der Weinſtein wird zu dieſem Behuf entweder verbrannt oder durch trockne Deſtillation verkohlt. Das Verbrennen deſſelben geſchieht nach *Armburger's* Methode (ſ. *Crell's* Annalen. 1784. Bd. 2. S. 508.) auf folgende Art: Man füllt den gepulverten rohen oder gereinigten Weinſtein in kleine, ½ Pfund haltende Papiertüten von ſtarkem Zuckerpapier, befeuchtet dieſe mit Waſſer, legt ſie in einen gut ziehenden Windofen und füllt die Zwiſchenräume mit brennenden Holzkohlen aus, wodurch ſie bald in Brand geſetzt werden. Man geſtattet nur ſchwachen Luftzug, damit das Kohlenfeuer nicht zu lebhaft werde, und unterhält dieſes ſo lange, bis aus dem Weinſtein keine Flamme und kein Rauch mehr aufſteigt. Der ſo gebrannte Weinſtein ſtellt eine zuſammenhängende, aus halbkohlenſaurem Kali und Kohle beſtehende, Maſſe dar, welche man, nachdem ſie von anhängender Papier- und Kohlenaſche befreit worden, in einer Porzellanſchale mit deſtillirtem Waſſer übergieſst, damit das halbkohlenſaure Kali aufgelöſt werde. Man filtrirt dann die Auflöſung von der beigemengten Kohle ab, verdunſtet dieſelbe bis zur ſtaubigen Trockne und bewahrt das trockne Salz (welches man ehemals *Sal Tartari* nannte) unter dem Namen *reines halbkohlenſaures Kali* oder *Kali ſubcarbonicum e Tartaro* in einem gut verſchloſſenen Gefäſse auf.

Bei der Darſtellung der brenzlichen Weinſteinſäure, durch trockne Deſtillation des gereinigten Weinſteins, gewinnt man das reine halbkohlenſaure Kali als ein Nebenprodukt. Der kohlige Rückſtand, Weinſteinkohle genannt, welcher daſſelbe enthält, wird noch einige Zeit unter dem Zutritte der Luft geglüht, dann im glühenden Zuſtande mit Waſſer befeuchtet, damit etwas gebildetes Cyankalium zerſetzt

werde, hierauf mit Waſſer ausgelaugt und die Lauge zur Trockne abgedampft. *Dehne* erhielt von 80 Pfund rohen Weinſtein durch trockne Deſtillation deſſelben, 12 Pfund brenzliche Säure, 4 Pfund und 10 Unzen empyreumatiſches Oel und 33 Pfund Weinſteinkohle, welche beim Auslaugen mit Waſſer und nachherigem Verdampfen $24\frac{1}{2}$ Pfund ſehr weiſses halbkohlenſaures Kali gab.

Jetzt bereitet man das reine halbkohlenſaure Kali auch auf die Art, daſs man 1 Th. völlig reinen Salpeter mit 2 Th. gereinigten Weinſtein in Pulverform innigſt vermengt und das Gemeng nach und nach, in kleinen Partieen, in einen glühenden eiſernen Tiegel oder in eine eiſerne Pfanne, deren Boden bis zum Glühen erhitzt iſt, einträgt und abbrennen läſst, dann die verpuffte Maſſe mit Waſſer auslaugt, die Lauge filtrirt und bis zur Trockne abdampft. Man gewinnt auf dieſe Art aus 10 Th. Salpeter und 20 Th. Weinſtein 14 bis 15 Th. halbkohlenſaures Kali.

Chemiſch reines halbkohlenſaures Kali erhält man, wenn chemiſch-reines eſſigſaures Kali in einem glühenden Eiſen- oder Silbertiegel bis zur Zerſtörung der Säure erhitzt, dann die rückſtändige kohlige Maſſe mit deſtillirtem Waſſer ausgezogen, die Auflöſung filtrirt und in einer ſilbernen Schale zur Trockne verdunſtet wird.

Erklärung. Die Potaſche beſteht, wie bereits oben S. 141 angezeigt worden, gröſstentheils aus halbkohlenſaurem Kali und enthält neben dieſem mehr oder weniger ſchwefel, phosphor- und kieſelſaures Kali und Chlorkalium. Das halbkohlenſaure Kali zerflieſst an der Luft, iſt daher leichtauflöslich und wird darum bei der vorgeſchriebenen Behandlung der Potaſche mit Waſſer vollſtändig ausgezogen, während die anderen, minder leichtlöslichen Salze entweder ungelöſt zurückbleiben, oder ſich nach dem Verdunſten der Auflöſung wieder ausſcheiden. Bleibt die Auflöſung des halbkohlenſauren Kalis einige Zeit mit der Luft in Berührung, ſo abſorbirt ſie aus dieſer Kohlenſäure, wodurch etwa kohlenſaures Kali gebildet wird, welches das aufgelöſte kieſelſaure Kali zerſetzt und die Kieſelſäure abſcheidet (denn $(KO + SiO) + (KO + CO^4) = (2\,KO + CO^4) + SiO$). — Der Weinſtein beſteht aus Weinſteinſäure und Kali. Wird derſelbe der Einwirkung des Feuers ausgeſetzt, ſo zerfällt die Weinſteinſäure in Waſſer, brenzliche Weinſäure, empyreumatiſches Oel, Kohlenſäure, Kohlenwaſſerſtoff und Kohle, und das Kali bleibt mit letzterer vermengt und mit Kohlenſäure begabt zurück. — Beim Verpuffen des Weinſteins mit Salpeter verbrennt die Weinſteinſäure auf Koſten des Sauerſtoffs der Salpeterſäure, welche dadurch gleichzeitig

zerstört wird, und das Kali, welches mit diesen Säuren verbunden war, bleibt mit einem Theil der durch das Verbrennen der Weinsteinsäure gebildeten Kohlensäure verbunden zurück. — Das essigsaure Kali verhält sich im Feuer wie der Weinstein, d. h. es wird, wie dieser, zerstört, giebt dabei brenzlichen Essiggeist und Kohlenwasserstoffgas aus und hinterläſst kohlenhaltiges halbkohlensaures Kali.

Eigenschaften. Das auf die eine oder andere Art dargestellte halbkohlensaure Kali erscheint als eine weiſse pulverige Salzmasse, welche scharf, aber nicht ätzend alkalisch schmeckt und deshalb sonst *mildes Kali* genannt wurde. Es zerflieſst an feuchter Luft zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche ehemals unter dem Namen *Oleum Tartari per deliquium* bekannt war, und löst sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol auf. Es krystallisirt, nach *Gehlen* und *Fabroni*, aus seiner warm bereiteten Auflösung, wenn diese ein spec. Gewicht von 1,62 hat, in rhomboidalen Tafeln. Die Krystalle zerflieſsen an der Luft; sie enthalten 20 Procent Krystallwasser, dessen Sauerstoff genau so viel wie der der Säure des Salzes beträgt. Es schmilzt in starker Rothglühhitze, ohne dabei verflüchtigt oder zersetzt zu werden, zu einer farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weiſsen Masse erstarrt. Es reagirt stark alkalisch und brauset (giebt Kohlensäuregas aus), wenn es mit stärkeren Säuren, als die Kohlensäure ist, in Berührung kommt. Es fällt die Auflösungen der neutralen Kalk-, Baryt-, Mangan- und Bleisalze ohne Gasentwicklung, die Auflösung des Alauns (und analoger Salze, deren Basis von amphoterer Natur ist) aber mit Entwicklung von Kohlensäuregas. Das trockne, nicht krystallisirte halbkohlensaure Kali ist wasserfrei und besteht aus 2 Atomen Kali und 1 Atom Kohlensäure; sein Atomengewicht ist daher $\frac{2 \times 47{,}2 + 44}{2} = 69{,}2$ und seine chemische Formel $2\,KO + CO^4$ oder K^2CO^6 (nach *Berzelius* $K\dot{C}$).

Prüfung. Das halbkohlensaure Kali soll schön weiſs, trocken und in seinem gleichen Gewichte kalten destillirten Wassers leicht löslich seyn. Es soll ferner in seinem aufgelösten Zustande beim Neutralisiren mit einer Säure oder beim Vermischen mit einer Auflösung von Salmiak nicht, oder doch nur unbedeutend getrübt werden; wird es stark getrübt, oder bildet sich ein schleimiger Niederschlag, so enthält es viel kieselsaures Kali. Endlich soll es in seinem aufgelösten und mit Salpetersäure neutralisirten Zustande weder

von salpetersaurer Silbersolution, noch von salpetersaurer Barytauflösung getrübt oder niedergeschlagen werden. Man kann jedoch nicht verlangen, daſs das aus Potasche bereitete officinelle Salz diese Proben aushalte: ein geringer Gehalt von Kieselsäure, Schwefelsäure und Chlor wird daher nicht berücksichtigt.

b) Neutrales kohlensaures Kali. *Kali carbonicum.*

Synonyme. Säuerliches kohlensaures Kali (*Kali carbonicum acidulum*), doppelkohlensaures Kali (*Bicarbonas kalicus*, *Kali bi-carbonicum*), völlig mit Kohlensäure gesättigtes Kali (*Kali carbonicum perfecte saturatum*).

Darstellung. Dieses Salz wurde zuerst im J. 1757 von *Cartheuser* dargestellt. Das Verfahren, welches derselbe befolgte, bestand darin, daſs eine concentrirte Auflösung von halbkohlensaurem Kali mit dem vierten Theile kohlensauren Ammoniaks vermischt uud das Gemisch bei gelinder Wärme destillirt wurde. Nach dieser Methode bereitet man das kohlensaure Kali auch jetzt noch in England: Man löst 1 Pfund halbkohlensaures Kali in seinem gleichen Gewichte Wasser auf, setzt zu der Auflösung 6 Unzen kohlensaures Ammoniak und erhitzt dieselbe in flachen Porzellanschalen gelinde so lange, bis das entwickelte Aetzammoniak verflüchtigt ist, worauf man die Flüssigkeit schnell filtrirt und dann krystallisiren läſst. Jetzt bereitet man dieses Salz im Kleinen auf folgende, zuerst von *Schrader* angegebene, Art: Man löst 1 Unze halbkohlensaures Kali aus Weinstein in 1 oder 1½ Unzen destillirten Wassers auf, filtrirt die Auflösung, wenn sie trübe oder unrein erscheint, und schüttet sie in eine runde Flasche, welche 11 bis 12 Pfund Wasser fassen kann, und mit Kohlensäuregas angefüllt ist. Man verschlieſst die Flasche mit einem Kork, damit das Kohlensäuregas nicht entweiche, stellt dieselbe mehrere Tage lang an einen kühlen Ort und lüftet von Zeit zu Zeit, etwa alle 3 Stunden, den Stöpsel, damit die absorbirte Kohlensäure durch atmosphärische Luft ersetzt und so das Gleichgewicht zwischen der äuſsern und der in der Flasche befindlichen Luft erhalten werde. Nach 2 Tagen, oder oft schon nach 24 Stunden, findet sich das Kali mit Kohlensäure gesättigt und in Krystallen angeschossen, welche man dann von der überstehenden Lauge trennt, mit ein wenig kaltem Wasser möglichst schnell abspült, auf Flieſspapier trocknet und in einem verschlossenen

Glaſe aufbewahrt. Die abgegoſſene Lauge giebt beim freiwilligen Verdunſten an der Luft noch eine kleine Portion kohlenſaures Kali in Kryſtallen, welche man ebenfalls ſammelt und zum Gebrauche aufbewahrt. 1 Unze halbkohlenſaures Kali nimmt in dieſem Prozeſſe 153 Gran (oder ungefähr 280 Cubikzoll) Kohlenſäure und 62,5 Gran Kryſtallwaſſer auf und bildet damit 695,5 Gran neutrales kohlenſaures Kali. Man erhält dieſes Salz in wenigen Minuten, aber klein kryſtalliniſch und in Form eines Salzpulvers, wenn man die möglichſt concentrirte Auflöſung des halbkohlenſauren Kalis mit dem Kohlenſäuregas anhaltend ſchüttelt und dabei die Flaſche recht oft lüftet.

Döbereiner wendet zur Darſtellung des neutralen kohlenſauren Kalis (und Natrons) die aus gährenden Flüſſigkeiten, z. B. gährendem Biere, gährendem Zuckerwaſſer u. ſ. w. ſich entwickelnde Kohlenſäure an. Er leitet dieſelbe durch eine, mit dem Gährgefäſse luftdicht, verbundene, zweiſchenklige Gasleitungsröhre in eine groſse weite Glasflaſche, deren Boden 1 bis 1½ Zoll hoch mit einer concentrirten Auflöſung von halbkohlenſaurem Kali bedeckt iſt, ſenkt den äuſseren Schenkel der Gasleitungsröhre ſo tief in die Flaſche ein, daſs das Ende deſſelben noch 1 Linie von der Oberfläche der Salzauflöſung entfernt ſteht, und verſchlieſst die Flaſche bloſs mit Papier, damit das nicht abſorbirte Gas entweichen könne. Nach 6 bis 12 Stunden, je nach der äuſsern Temperatur und dem Statt findenden gröſsern oder geringern Luftdrucke, ſieht man Kryſtalle von kohlenſaurem Kali entſtehen, welche ſich ſtündlich vermehren und immer gröſser werden, und nach einem Zeitraum von 3 bis 4 Tagen findet ſich alles aufgelöſte halbkohlenſaure Kali in neutrales Salz verwandelt. 5 Theile Zucker liefern im Prozeſſe der Gährung, wenn dieſe nicht geſtört, ſondern bis zur vollſtändigen Zerſetzung des Zuckers unterhalten wird, ſo viel Kohlenſäure, daſs man damit 7 Theile halbkohlenſaures Kali ſättigen kann. — Ein ähnliches und faſt noch einfacheres Verfahren befolgt *Berzelius*. Derſelbe gieſst die concentrirte Kaliauflöſung in eine flache Steingutſchüſſel und ſtellt (oder hängt) dieſe in ein Faſs, worin ſich eine gährende Flüſſigeit befindet, wo dann das Kali die aus derſelben entweichende Kohlenſäure abſorbirt und in Kryſtallen anſchieſst. Dieſe Sättigung des Kalis läſst

ſich am leichteſten in den Gährbutten der Branntweinbrenner und Braunbierbrauer bewirken, wo die gährende Maſſe immer mehrere Tage lang ungeſtört ſtehen bleibt.

Wendet man zur Darſtellung des kohlenſauren Kalis gereinigte Potaſche an, ſo ſcheidet ſich, während der Sättigung derſelben mit Kohlenſäure, immer etwas Kieſelſäure ab, welche entfernt werden muſs. Dieſs geſchieht am beſten auf die Art, daſs man das mit Kieſelſäure gemengte kryſtalliſirte Salz in der kleinſten Menge Waſſer von + 50° Celſ. auflöſt, die Auflöſung filtrirt und in einem flachen Gefäſse der freiwilligen Verdunſtung überläſst.

Erklärung. In den beſchriebenen Prozeſſen nehmen 2 Atome halbkohlenſaures Kali 1 Atom Kohlenſäure und 2 Atome Waſſer auf, wodurch 2 Atome neutrales Salz gebildet werden. $(2\,KO + CO^4) + CO^4 + 2\,Aq. = 2\,(KO + CO^4 + Aq)$.

Eigenſchaften. Das neutrale kohlenſaure Kali kryſtalliſirt in waſſerhellen, rhombiſchen Säulen, die meiſtens an den Kanten abgeſtumpft und mit 2 Flächen zugeſchärft ſind. Es iſt luftbeſtändig, zerfällt aber ſowohl im luftleeren Raume, als auch beim Kochen mit Waſſer in Kohlenſäure und dreiviertelkohlenſaures Kali, und beim trocknen Erhitzen in Kohlenſäure, Waſſer und halbkohlenſaures Kali. Es löſt ſich bei mittlerer Temperatur in 4 Theilen Waſſer auf; die Auflöſung ſchmeckt mild ſalzig, kaum alkaliſch, reagirt nicht, oder doch nur ſchwach, auf die Pflanzenfarben und kann bis zu + 50° bis 60° Celſ. erhitzt werden, ohne daſs das Salz die erſt bei Siedhitze eintretende partielle Zerſetzung erleidet. In Alkohol löſt es ſich nicht auf. Es wirkt in ſeinem aufgelöſten Zuſtande auf metalliſches Eiſen faſt wie eine Säure; es löſt nämlich daſſelbe unter Entwicklung von Waſſerſtoffgas auf und bildet damit ein in Waſſer leicht auflösliches gelbes oder rothes Doppelſalz von kohlenſaurem Eiſenoxyd und halbkohlenſaurem Kali. Es zerſetzt alle Salze, welche Natron, alkaliſche Erden, Erden, Erzmetalloxyde, Ammoniak oder organiſche Salzbaſen zur Grundlage haben, wobei alle diejenigen Baſen, welche ſich mit einem ganzen Atom Kohlenſäure verbinden können, als neutrale kohlenſaure Salze abgeſchieden werden, während die anderen Baſen, welche nur ½ Atom oder

gar keine Kohlenſäure aufnehmen, mit Entwicklung von Kohlenſäuregas als halbkohlenſaure Salze oder als reine Baſen gefällt werden. Das neutrale kohlenſaure Kali iſt zuſammengeſetzt aus 1 Atom Kali, 1 Atom Säure und 1 Atom Waſſer; ſein Atomengewicht iſt daher (47,2 + 44 + 9 =) 100,2 und ſeine chemiſche Formel $KO + CO^4 + HO$ oder $KCHO^6$ (nach *Berzelius* $\dot{K}\ddot{C}^2\dot{H}$).

Prüfung. Das neutrale kohlenſaure Kali muſs vollkommen farblos ſeyn, an der Luft nicht feucht werden, ſich in 4 Th. kalten Waſſers durch Schütteln vollkommen auflöſen und beim Erhitzen bis zum anfangenden Glühen einen Gewichtsverluſt von 31 Procent erleiden. Auf ſchwefelſaures Kali und Chlorkalium wird es wie das halbkohlenſaure Salz geprüft. 1 Gran des reinen neutralen Salzes giebt, wenn es mit einer Säure behandelt wird, 0,78 bis 0,80 Cubikzoll Kohlenſäuregas aus; 10 Gran deſſelben ſättigen 18,8 oder faſt 19 Gran gereinigten Weinſtein, oder 7,5 Gran Weinſteinſäure, wobei 7,8 bis 8 Cubikzoll Kohlenſäuregas entwickelt werden.

3) Chlorſaures Kali. *Kali chloricum.*

Synonyme. Oxydirt-ſalzſaures Kali (*Kali muriaticum oxygenatum ſ. oxymuriaticum*), *Chloras kalicus*, Oxyhalogenirtes Kali (*Kali oxyhalogenatum*).

Darſtellung. Dieſes zuerſt von *Higgins* dargeſtellte Salz wird erzeugt, wenn man in eine mäſsig concentrirte Auflöſung von Kalihydrat oder halbkohlenſaurem Kali Chlorgas bis zur Sättigung derſelben ſtrömen läſst. Der Prozeſs gelingt am beſten mit Aetzkalilauge, welche das Chlorgas augenblicklich abſorbirt, während das halbkohlenſaure Kali zuletzt immer eine kleine Menge deſſelben mit der ſich entwickelnden Kohlenſäure entweichen läſst. Man bereitet jetzt dieſes Salz fabrikmäſsig auf die Art, daſs man 70 bis 75 Theile gereinigte Potaſche in 175 Theilen Waſſer auflöſt und in die Auflöſung das durch gelindes Erwärmen einer Miſchung von 60 Theilen Kochſalz, 44 bis 50 Theilen gepulverten Braunſtein, 96 bis 98 Theilen concentrirter Schwefelſäure und 48 bis 50 Theilen Waſſer allmählig entwickelte Chlorgas leitet. Man gieſst die Potaſchenauflöſung in eine hohe geräumige Glasflaſche, und leitet das Chlorgas aus dem Entwicklungsgefäſse durch eine mit dieſem

mittelst eines durchbohrten Korks luftdicht verbundene, gebogene Glasröhre, deren äußeres Ende fast bis auf den Boden der Flasche reicht, in die Auflösung. Wenn diese eine gewisse Menge Chlor aufgenommen hat, so läßt sie ein krystallinisches Salz fallen, färbt sich dabei meistens roth, was von Mangansäure herrührt, fängt dann bei fortdauerndem Einströmen des Chlors an, brausend Kohlensäuregas auszugeben, und wird zuletzt, wenn sie mit Chlorgas völlig gesättigt ist, wieder farblos oder schwachgelb gefärbt. Wenn diese Erscheinung eintritt oder die Chlorentwicklung bei zuletzt verstärktem Feuer aufhört, so nimmt man die Flasche ab, schüttelt den Inhalt gut um und stellt sie damit, leicht bedeckt, mehrere Tage oder so lange an einen kühlen Ort, bis keine Entwicklung von Kohlensäuregas, die immer sehr lange fortdauert, mehr Statt findet. Man sondert dann das abgeschiedene Salz von der überstehenden Flüssigkeit ab, löst es in seinem doppelten Gewichte kochenden Wassers auf und läßt es, nachdem die Auflösung kochendheiß filtrirt worden, wieder krystallisiren; es schießt in durchsichtigen glänzenden Schuppen an, die oft so sehr mit Regenbogenfarben spielen, daß sie farbig zu seyn scheinen. Nach dem völligen Erkalten wird die Flüssigkeit abgegossen und das Salz noch einmal, oder so oft aufgelöst und umkrystallisirt, bis es völlig rein ist, d. h. bis seine Auflösung nicht mehr von salpetersaurer Silbersolution gefällt wird. Die mit Chlor gesättigte Kaliauflösung, aus welcher das chlorsaure Kali krystallisirte, enthält viel Chlorkalium und noch etwas chlorsaures Kali, welches sich bei freiwilligem Verdunsten derselben vollends ausscheidet, worauf die übrige Lauge zur Trockne abgedampft, das trockne Salz geglüht und, nach vorhergegangener Sättigung des etwa noch vorhandenen kohlensauren Kalis mit Salzsäure, als Chlorkalium benutzt werden kann.

Will man das chlorsaure Kali im Kleinen und in der kürzesten Zeit darstellen, so löse man 2 Unzen geschmolzenes Aetzkali (Kalihydrat) in 4 Unzen Wasser auf, und leite in die Auflösung so lange Chlorgas, als dieses von derselben absorbirt wird. Man stelle dann das Glas, welches die mit Chlor gesättigte Kaliauflösung enthält, ¼ Stunde lang in kaltes Wasser, damit alles gebildete chlorsaure Kali auskrystallisire,

trenne dann das ausgeſchiedene Salz von der überſtehenden Flüſſigkeit, welche bloſs Chlorkalium aufgelöſt enthält, löſe es in der kleinſten Menge kochenden Waſſers auf, filtrire die Auflöſung und laſſe das Salz kryſtalliſiren. Oder man fülle eine Flaſche, welche 9 Pfund (= 240 Cubikzoll) Waſſer faſst, auf die oben S. 21. angegebene Art ganz mit Chlorgas an, gieſse dann in dieſelbe eine Auflöſung von 6 Quentchen Kalihydrat in 3 Loth Waſſer und ſchüttle ſie damit ſo lange, bis bei wiederholtem Oeffnen der bloſs mit der flachen Hand verſchloſſenen Flaſche keine Luft mehr eindringt. Nach wenigen Minuten wird alles Chlor abſorbirt und das aufgelöſte Kali in Chlorkalium und chlorſaures Kali verwandelt ſeyn, welche Salze dann nach dem Erkalten der in ein kleines Glasgefäſs ausgegoſſenen Flüſſigkeit auf die eben beſchriebene Art von einander getrennt werden. — 57 Th. reines Kalihydrat, oder 70 Th. reines halbkohlenſaures Kali, liefern, bei vollſtändiger Sättigung mit Chlor, gegen 20 Th. chlorſaures Kali und 62 Th. Chlorkalium.

Erklärung. Das Chlor verhält ſich gegen Kali wie das Jod (ſ. die oben S. 371 gegebene Erklärung). Kommt es mit einer mäſsig concentrirten Auflöſung von Aetzkali oder halbkohlenſaurem Kali in Berührung, ſo verbindet es ſich mit dem Kalium zu Chlorkalium, und der dadurch verdrängte Sauerſtoff geht an einen Theil Chlor über, welches dadurch in Chlorſauerſtoffſäure verwandelt wird. Letztere verbindet ſich im Augenblicke ihres Entſtehens mit einem Theile unzerſetzten Kalis und bildet damit chlorſaures Kali, welches ſich, wegen ſchwerer Löslichkeit in ſalzigem Waſſer, kryſtalliniſch ausſcheidet. 6 Atome Kali und 6 Atome Chlor bilden mit einander 1 Atom chlorſaures Kali und 5 Atome Chlorkalium, denn $6\ KO + 6\ Cl = 5\ KCl + KClO^6$. Dieſe Erklärung gilt bloſs für die gewöhnliche Anſicht, nach welcher das chlorſaure Kali als aus Kali und Chlorſäure zuſammengeſetzt betrachtet wird. Betrachtet man aber daſſelbe als ein Oxyd mit doppeltem Radical, d. h. als eine Verbindung von 1 Atom Chlorkalium mit 6 Atomen Sauerſtoff, ſo muſs man annehmen, daſs der durch das Chlor verdrängte Sauerſtoff nicht an das Chlor, ſondern an einen Theil des bereits gebildeten Chlorkaliums übergehe. Das ein- oder mehrmalige Umkryſtalliſiren des chlorſauren Kalis hat zum Zweck, daſſelbe von allem anhängenden Chlorkalium (und Manganſuperchlorid) zu befreien. — Läſst man das Chlor in eine ſehr verdünnte Auflöſung von Kali ſtreichen, ſo bildet ſich weder Chlorkalium, noch chlorſaures Kali, ſondern bloſs Chlorkali (d. h. die oben S. 365—367 beſchriebene Javelliſche Lauge oder Bleichflüſſigkeit).

Eigenſchaften. Das chlorſaure Kali kryſtalliſirt in weiſsen, perlmutterglänzenden Blättchen, oder in 4 - oder 6ſeitigen geſchobenen Tafeln. Es iſt luftbeſtändig, ſchmeckt kühlend ſalzig, wie Salpeter, und praſſelt, leuchtet oder ſprüht Funken, wenn es in einem Mörſer ſtark gerieben oder geſtoſsen wird. Es ſchmilzt in der Hitze leicht, und giebt beim Glühen in einer Glaskugel 39,15 Procent ſeines Gewichts Sauerſtoffgas aus und läſst Chlorkalium zurück. Vermengt man es vor dem Erhitzen mit ſeinem gleichen Gewichte gepulverten Braunſteins, ſo entläſst es, nach *Döbereiners* Beobachtung, ſeinen Sauerſtoff viel leichter und ſchon bei einer Temperatur, die noch nicht bis zum Glühen geht. Es iſt in kaltem Waſſer ſchwer — in heiſsem aber leicht löslich; 100 Th. deſſelben nehmen bei 0° Celſ. $3\frac{1}{3}$ Th., bei + 15° 6 Th., bei 35° 12 Th., bei 49° 19 Th. und bei 104° (beim Kochpunkt der geſättigten Auflöſung) 60 Th. von ihm auf. Es verpufft auf glühender Kohle heftiger als der Salpeter, und fulminirt entweder theilweiſe oder auf einmal, wenn es mit brennbaren Körpern z. B. Kohle, Schwefel, Goldſchwefel, Schwefelarſenik, Phosphor u. ſ. w. zuſammengerieben, oder mit dieſen in Berührung auf dem Ambos mit dem Hammer geſchlagen wird. Es giebt beim Vermiſchen mit mäſsig verdünnter Salzſäure ein eigenthümliches Gas von tiefgelber Farbe (*Davy's Euchloringas* = ClO) aus, welches von ſelbſt ſchon bei + 30° bis 40° Celſ. mit Feuerentwicklung explodirt und dabei in 2 Volumtheile Chlorgas und 1 Volumen Sauerſtoffgas zerfällt. Wird es in ſeinem kryſtalliſirten Zuſtande mit concentrirter Schwefelſäure übergoſſen, ſo nimmt es eine braunrothe Farbe an, giebt in demſelben Augenblicke praſſelnd ein ſchweres, tiefgelbes Gas (*chlorige Säure* = ClO^3) aus, verpufft unmittelbar darauf mit ſolcher Heftigkeit, daſs das Gefäſs zerſchmettert und das ganze Gemiſch umhergeſchleudert wird. In ſeinem geſchmolzenen und wieder erſtarrten Zuſtande wird es von der concentrirten Schwefelſäure bei einer lang anhaltenden Temperatur von + 36° bis 40° Celſ. ohne Exploſion zerſetzt; die Produkte dieſer ſeiner Zerſetzung ſind gasförmige chlorige Säure, ſaures ſchwefelſaures Kali und *oxychlorſaures Kali* ($KO + ClO^7$). Iſt es mit Zucker, Goldſchwefel oder andern leicht verbrennlichen Subſtanzen ver-

mengt, ſo bricht das Gemeng bei Berührung mit concentrirter Schwefelſäure in Flamme aus. Es beſteht aus 1 Atom Kali und 1 Atom Chlorſäure und enthält kein Kryſtallwaſſer; ſein Atomengewicht iſt daher 122,6 und ſeine chemiſche Formel $KO + ClO^5$ oder $KClO^6$ (nach *Berzelius* $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$).

Prüfung. Wenn das chlorſaure Kali die hier angeführten Eigenſchaften beſitzt, und die Auflöſung deſſelben in deſtillirtem Waſſer durch ſalpeterſaure Silberſolution nicht getrübt wird, ſo iſt es ächt und rein. Sehr oft, ja faſt immer, enthält es ein wenig Manganoxyd und giebt daher beim Schmelzen mit chemiſch reinem Aetzkali eine grüne Maſſe.

Anwendung. Das chlorſaure Kali wird jetzt als antiphlogiſtiſches Arzneimittel innerlich angewendet, und benutzt 1) zur Gewinnung des reinen Sauerſtoffgaſes (ſ. S. 8), 2) zur Bereitung des *Percuſſions*- oder *Zündpulvers* und 3) zur Bereitung der *Zündhölzchen*. Das Zündpulver wird am beſten auf die Art bereitet, daſs man 10 Theile Jagdpulver mit Waſſer auslaugt (um den Salpeter zu entfernen), dann den unauflöslichen (aus Kohle und Schwefel beſtehenden) Rückſtand noch naſs mit $5\frac{1}{4}$ Th. höchſt fein zerriebenem chlorſauren Kali zu einer teigartigen Maſſe vermengt, und hierauf dieſe körnt und an der Luft trocknet. — *Zur Verfertigung* der Zündhölzchen nimmt man 20 Theile feingeriebenes chlorſaures Kali, 6 Theile gewaſchene Schwefelblumen oder, ſtatt dieſer, eben ſo viel Goldſchwefel, 5 Theile Zucker und 3 Theile arabiſches Gummi (oder $1\frac{1}{2}$ Tragantpulver). Man vermengt mit dem Salze zuerſt den Zucker und das Gummi, reibt dann das Gemenge mit Waſſer zu einem Brei an und ſetzt zuletzt den Schwefel (oder das goldfarbene Schwefelantimon) zu. In dieſes breiartige Gemenge taucht man nun Schwefelhölzchen ſo ein, daſs auf dem Schwefel eine dünne Decke davon hängen bleibt, worauf man den feuchten Ueberzug an warmer Luft austrocknet. Taucht man die überzogene Spitze eines ſolchen Schwefelhölzchens in concentrirte Schwefelſäure (oder in zerfaſerten Asbeſt, welcher mit concentrirter Schwefelſäure mäſsig befeuchtet iſt), ſo entzündet ſich der Ueberzug, wodurch erſt der Schwefel und dann durch dieſen das Hölzchen in Brand geſetzt wird.

Jodſaures Kali. Dieſes wird bei der Bereitung des Jodkaliums (ſ. S. 368—371) als Nebenprodukt erhalten.

4) Schwefelſaures Kali.

a) Neutrales ſchwefelſaures Kali. *Kali ſulphuricum.*

Synonyme. *Sulphas kalicus*, vitrioliſirter Weinſtein (*Tartarus vitriolatus*), Doppelſalz (*Arcanum duplicatum*), *Sal polychreſtum Glaſeri.*

Darstellung. Dieses zuerst von *Oswald Kroll* im Jahre 1634 beschriebene Salz wurde ehemals entweder durch unmittelbares Sättigen des halbkohlensauren Kalis mit Schwefelsäure, oder auf die Art bereitet, daſs man eine Auflösung von Eisenvitriol durch aufgelöste Potasche fällte, und die von dem niedergeschlagenen Eisenoxyd abfiltrirte Flüſsigkeit durch Verdunsten zur Krystallisation beförderte. Nachher benutzte man den Rückstand von der Bereitung der Salpetersäure zur Darstellung des schwefelsauren Kalis, was auch jetzt noch geschieht. Man löst denselben in kochendem Waſser auf, neutralisirt die überschüſsige Säure mit Potaschenkali, filtrirt die Flüſsigkeit, und dampft sie zur Krystallisation ab. Auch bei der Zersetzung des Glaubersalzes oder Bittersalzes durch halbkohlensaures Kali, und in mehreren anderen Prozeſsen, wird das schwefelsaure Kali häufig als Nebenprodukt gewonnen. Das im Handel vorkommende Salz muſs, wenn es zum medicinischen Gebrauche bestimmt ist, durch Waschen mit kaltem Waſser oder, noch beſser, durch wiederholtes Lösen in seinem 4fachen Gewichte kochenden Waſsers und nachheriges Krystallisiren gereinigt werden. Wird seine Auflösung von Hydrothionwaſser weiſs oder schwarz, und von Eisencyankalium blau gefällt, so enthält es im ersten Falle Zinkoxyd, im zweiten Kupfer, und im dritten Eisen, und muſs dann entweder als unbrauchbar verworfen oder in seinem aufgelösten Zustande so lange mit etwas Schwefelkalium digerirt werden, bis alle Metalle ausgefällt sind, worauf die Flüſsigkeit filtrirt und zur Krystallisation befördert wird.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Kali krystallisirt (oft unter Lichtentwicklung) gewöhnlich in kleinen, rindenartig zusammenhängenden, farblosen, durchsichtigen, schiefen 4seitigen Prismen, oder in doppelten 6seitigen Pyramiden von 1,73 spec. Gewicht. Es ist luftbeständig, enthält kein Krystallwaſser, knistert schwach in der Hitze und schmilzt erst in starker Rothglühhitze. Es löst sich schwer im kalten, leichter im heiſsen Waſser: 100 Th. Waſser lösen von ihm bei 0° Cels. 8,36 Th. und bei *jedem* über 0 steigenden Grade noch 0,1741 Th. auf. Im Alkohol ist es ganz unauflöslich. Wird es im bedeckten Tiegel mit Kohle geglüht, so entläſst es an diese allen

ſeinen Sauerſtoff und verwandelt ſich in erſtes Schwefelkalium. Es beſteht aus 1 Atom Kali und 1 Atom Schwefelſäure: ſein Atomengewicht iſt daher 87,2 und ſeine chemiſche Formel $KO + SO^3$ oder KSO^4 (nach *Berzelius* $\dot{K}\dddot{S}$).

Prüfung und *Anwendung.* Das ſchwefelſaure Kali muſs völlig farblos, neutral und feuerbeſtändig ſeyn. Seine Auflöſung im Waſſer darf von ſchwefelſaurem Silberoxyd, von Hydrothionwaſſer und Eiſencyankalium nicht getrübt, gefärbt oder gefällt werden. Es wird als Arzneimittel und zur Umwandlung der ſchwefelſauren Thonerde in Alaun angewendet.

b) Saures ſchwefelſaures Kali. *Kali ſulphuricum acidum.*

Synonyme. Doppel- oder zweifachſchwefelſaures Kali (*Biſulphas kalicus*), ſaurer vitrioliſirter Weinſtein (*Tartarus vitriolatus acidus*), philoſophiſches Goldſalz (*Sal auri philoſophicum*!!!).

Darſtellung. Auch dieſes Salz wird bei der Bereitung der Salpeterſäure als Nebenprodukt erhalten, wenn man, nach der oben S. 102 gegebenen Vorſchrift, auf 1 Atom Salpeter 2 Atome concentrirteſte Schwefelſäure einwirken läſst. Dann wird es auch gebildet, wenn 49 Th. concentrirte Schwefelſäure (von 1,85 ſpec. Gewichte) mit dem doppelten Gewichte Waſſer verdünnt und in der ſauren Flüſſigkeit 87,2 Theile ſchwefelſaures Kali aufgelöſt werden. Die Auflöſung wird in einer Porzellanſchale entweder zur Kryſtalliſation oder bis zur Trockne abgedampft. Es kryſtalliſirt aus der concentrirten Auflöſung in Prismen, welche ſehr ſauer ſchmecken, an der Luft auf der Oberfläche ſchwach verwittern (oder vielmehr effloresciren), in der Hitze leicht ſchmelzen, und ſich in 2 Theilen kalten Waſſers auflöſen. Das geſchmolzene Salz flieſst, wenn alles Waſſer verflüchtigt iſt, wie Oel, und erſtarrt beim Erkalten zu einer weiſsen, durchſcheinenden Maſſe. In dieſem Zuſtande beſteht es aus 1 Atom Kali und 2 Atomen Säure; das kryſtalliſirte Salz enthält nach *Geiger* 2 Atome (?) Waſſer. Die chemiſche Formel für das waſſerleere Salz iſt $KO + 2\,SO^3$ oder KS^2O^7 (nach *Berzelius* $\dot{K}\dddot{S}^2$) $=$ 127,2.

Anwendung. Man bedient sich des sauren schwefelsauren Kalis zur Darstellung der concentrirten Essig- und Ameisensäure. In seinem mit 1 Atom Wasser begabten Zustande kann es auch das Kochsalz und Chlorkalium zersetzen, wenn es damit erhitzt wird, und in seinem aufgelösten Zustande kann es auch zur Entwicklung von Wasserstoffgas und zur Fällung der Schwefelmilch u. s. w. gebraucht werden. Der analysirende Chemiker wendet es zum Aufschliessen mehrerer Mineralien an.

Schwefeligsaures Kali, *phosphorsaures Kali* und *borsaures Kali* werden durch unmittelbare Sättigung des reinen oder halbkohlensauren Kalis mit schwefeliger Säure, Phosphorsäure u. s. w. dargestellt, sind aber nicht officinell. Das von *Sementini* (s. *Buchner's* Repertor. Bd. 2 S. 80) als Arzneimittel vorgeschlagene *unterphosphorigsaure Kali* ist ebenfalls noch nicht officinell.

5) Kieselsaures Kali. *Kali silicicum.*

Synonyme. Kaliglas, Wasserglas; im aufgelösten Zustande: Kieselfeuchtigkeit (*Liquor silicum*).

Darstellung. Die Kieselsäure (Kieselerde) verbindet sich mit dem Kali in sehr verschiedenen Verhältnissen und bildet damit, wenn die Verbindung auf pyrochemischem Wege bewirkt wird, farblose, durchsichtige Massen, welche mehr oder weniger leicht löslich im Wasser sind, im aufgelösten Zustande alkalisch reagiren und von andern Säuren, selbst von der Kohlensäure, zersetzt werden, wobei die Kieselsäure in gallertartiger Form ausgeschieden wird. — Vermengt man 7 Th. halbkohlensaures Kali mit 3 Th. Kieselerde (gepulvertem Quarz), und erhitzt man das Gemeng in einem hessischen Schmelztiegel nach und nach bis zum Weissglühen, oder so lange, bis die schmelzende Masse nicht mehr schäumt, sondern ruhig fliesst, so erhält man basisches kieselsaures Kali, welches beim Erkalten zu einer Glasmasse erstarrt, die an feuchter Luft zerfliesst und sich daher auch leicht im Wasser auflöst: die Auflösung heisst *Kieselfeuchtigkeit* (*Liquor silicum*). Ein kieselsäurereicheres Kalisalz ist 1) das von *Fuchs* erfundene *Wasserglas*, welches erhalten wird, wenn man 10 Th. halbkohlensaures Kali (gereinigte Potasche), 15 Th. gepulverten Quarz und 1 Th. Kohlenpulver in einem Tiegel von feuerfestem Thon bei starker Glühhitze schmelzend zusammentreten lässt und die Masse so lange der Wirkung des Feuers aussetzt, bis sie ruhig fliesst, und 2) das von *Döbereiner* dargestellte lös-

liche *Kryſtallglas*, welches durch Zuſammenſchmelzen von 7 Theilen gereinigter Potaſche, 5½ Theile waſſerleerem halbkohlenſauren Natron und 19 Theilen fein gepulvertem Quarz gewonnen wird. Aehnliche Verbindungen erhält man auf naſſem Wege, wenn man eine kochende Auflöſung von Kalihydrat nach und nach und ſo lange mit gefällter, ungeglühter Kieſelſäure in Berührung ſetzt, bis von dieſer nichts mehr aufgelöſt wird.

Erklärung. Wenn halbkohlenſaures Kali mit Kieſelerde geſchmolzen wird, ſo verbindet ſich dieſe mit dem Kali, wodurch die Kohlenſäure verdrängt wird. Das Entweichen der letztern veranlaſst, daſs die ſchmelzende Maſſe anfangs ſtark ſchäumt und überſteigt, wenn das Schmelzgefäſs nicht geräumig genug iſt. Der Zuſatz von Kohle bei der Darſtellung des Waſſerglaſes dient zur Entſäuerung der Kohlenſäure (zur Umwandlung derſelben in Kohlenoxydgas), wodurch der Schmelzprozeſs abgekürzt und erleichtert wird. Halbkohlenſaures Kali und Natron bilden mit einander ein ſehr leicht ſchmelzbares Gemiſch, welches die Kieſelerde viel leichter, als jedes dieſer Alkalien allein, auflöſt.

Eigenſchaften. Das *Fuchs'ſche* Waſſerglas iſt ein mit Blaſen erfülltes, ſchwarzgraues Glas, welches an der Luft langſam Feuchtigkeit anzieht, wobei es Riſſe und ein mattes Anſehen bekommt. Dieſe Veränderung erfolgt am ſchnellſten, wenn das Glas gepulvert iſt. Wird es in ſeinem mit Feuchtigkeit geſättigten Zuſtande mit kaltem Waſſer in Berührung geſetzt, ſo zieht dieſes die in der Potaſche enthalten geweſenen fremden Salze aus und läſst das kieſelſaure Kali unaufgelöſt zurück. Wird es im gepulverten (und in ſeinem mit kaltem Waſſer ausgelaugten) Zuſtande nach und nach, in kleinen Portionen, in kochendes Waſſer eingetragen, ſo löſt es ſich auf und bildet damit eine Flüſſigkeit, welche nach dem Ablagern der mechaniſch eingemengten Theile etwas trübe oder opaliſirend und dickflüſſig erſcheint, alkaliſch reagirt und beim Abdampfen oder freiwilligen Verdunſten zu einer feſten, durchſichtigen glasartigen Maſſe eintrocknet, die ganz dem gemeinem Glaſe ähnlich iſt und ſich nicht (oder nur ſchwer) in kaltem, aber leicht in heiſsem Waſſer auflöſt; ſie beſteht aus 26 Th. Kali, 62 Th. Kieſelſäure und 12 Th. Waſſer.

Das lösliche Kryſtallglas iſt blaſenfrei, völlig farblos, luftbeſtändig, zieht keine Feuchtigkeit an, löſt

sich aber, im gepulverten Zustande, langsam in kochendem Wasser zu einer alkalisch reagirenden, wasserklaren Flüssigkeit auf, welche beim Abdampfen und nachherigen Eintrocknen ein starres durchsichtiges Glashydrat zurückläfst. Die Auflösung dieses und des *Fuchs'schen* Glases wird von Weingeist gefällt und von den Säuren, so wie von allen Ammoniaksalzen, zersetzt, wobei die Kieselsäure in gallertartiger Form ausgeschieden wird. Aetzkalk und Baryterde entziehen der Auflösung alle Kieselsäure, und setzen das Alkali in Freiheit. Auch die Salze mit alkalisch-erdiger, erdiger und erzmetallischer Basis zersetzen dieselbe, und bilden Niederschläge, welche aus Kieselsäure und der Basis des Salzes bestehen, also kieselsaure Salze sind. Das lösliche Krystallglas besteht aus 1 At. Kali, 1 At. Natron und 12 At. Kieselsäure. Wird 1 Atom (= 264 Gew. Th.) desselben noch mit 4 Atomen (= 61,6 Gew. Th.) Kieselsäure und 1 At. Kalk oder Baria, Strontia, Manganoxydul, Wismuthoxyd oder Bleioxyd zusammengeschmolzen, so entsteht gewöhnliches d. h. unauflösliches (Kron- oder Flint-) Glas.

Anwendung. Die Auflösung des Wasserglases dient 1) zur Darstellung der reinen Kieselsäure (s. S. 136 — 137) und 2) zum Ueberziehen verbrennlicher Gegenstände, wie z. B. des Holzes, der Tapeten u. s. w., um dieselben unverbrennlich oder vielmehr unfähig zur Fortpflanzung der flammenden Verbrennung zu machen.

Thonsaures Kali. Dieses Salz wird erhalten, wenn in kochender Aetzkalilauge so viel Alaunerde aufgelöst wird, als dieselbe davon aufzunehmen vermag, worauf die Auflösung zur Krystallisation oder zur Trockne abgedampft wird. Das trockne Salz ist $KO + AlO^3$. Man erhält dieses Salz auch, wenn man eine heifse Auflösung von Alaun in Wasser so lange mit Aetzkalilauge vermischt, bis die anfangs gefällte Alaunerde wieder aufgelöst ist, dann die Auflösung abdampft, damit das gebildete schwefelsaure Kali herauskrystallisire, und hierauf die rückständige Flüssigkeit durch Verdunsten zur Trockne bringt. Dieses Salz ist die Basis des Alauns; es wird in der Schönfärberei zur Befestigung adjektiver Farben angewendet. Es wird von Säuren und allen Salzen, welche alkalische und nichtalkalische Erden, Erzmetalloxyde und Ammoniak zur Basis haben, zersetzt.

Mangansaures Kali, von den ältern Chemikern *Chamäleon minerale* genannt, weil es beim Auflösen in gemeinem Wasser seine Farbe wechselt, erhält man, wenn gleiche Theile fein zerriebener Braunstein und Kalihydrat mit einander vermengt werden und das Gemeng unter dem Zutritte der Luft bis zum schwachen Glühen erhitzt wird, oder wenn man 1 Th. Braunstein und 2 Th. Salpeter mit einander anhaltend

glüht. Die geglühte Maſſe iſt dunkelolivengrün (oft ſpangrün), löſt ſich im Waſſer mit grüner Farbe auf, die aber ſchnell ins Carminrothe übergeht, wenn das Waſſer Kohlenſäure oder neutrale kohlenſaure Salze enthält, oder wenn man zur Auflöſung einige Tropfen einer Säure miſcht. Die rothe Auflöſung kryſtalliſirt beim Abdampfen in dunkelpurpurfarbigen, 6 — 8 Linien langen, Nadeln; ſie wird von allen organiſchen Subſtanzen zerſetzt und darf daher nicht durch Papier oder Leinewand (ſondern nur durch Asbeſt) filtrirt werden.

Saures antimonig- und antimonſaures Kali iſt das unter dem Namen *Stibium oxydatum album* bekannte Präparat ſ. S. 170 — 173.

Arſenigſaures Kali kann durch Digeſtion der gepulverten arſenigen Säure mit Kaliauflöſung dargeſtellt werden. Dieſe Verbindung iſt der wirkſame Beſtandtheil von *Fowler's Arſenikſolution*, welche auf die Art bereitet wird, daſs man 64 Gran gepulverte arſenige Säure und eben ſo viel halbkohlenſaures Kali durch Digeſtion in 6 Unzen Waſſer auflöſt, die Auflöſung mit ½ Unze *Spiritus angelicae* vermiſcht und dann derſelben noch ſo viel Waſſer zuſetzt, daſs das Ganze genau 12 Unzen beträgt.

Cyanigſaures Kali iſt nicht officinell. Seine Bereitung iſt oben S. 264 angegeben.

6) Saures oxalſaures Kali. *Kali oxalicum acidum.*

Synonyme. Zweifach-oxalſaures Kali (*Bioxalas kalicus*), Sauerkleeſalz (*Oxalium ſ. Sal acetoſellae*).

Darſtellung. Das Sauerkleeſalz kommt fertig gebildet in dem Safte verſchiedener Arten von *Oxalis*, *Rumex* und *Geranium* vor, und wird im Groſsen aus dem friſch ausgepreſsten Safte von *Oxalis acetoſella* auf die Art dargeſtellt, daſs man denſelben aufkocht, mit Eiweiſs klärt, filtrirt und bis zur Syrupsdicke, oder bis ſich ein Salzhäutchen zeigt, abdampft. Aus dem ſo weit eingeengten Safte ſchieſst nach einigen Tagen das Salz in braungelben Kryſtallen an, die man durch Umkryſtalliſiren reinigt. — Künſtlich erhält man das Sauerkleeſalz am beſten auf folgende Art: Man löſt eine beliebige Menge Oxalſäure in Waſſer auf, theilt die Auflöſung in 2 gleiche Theile, ſättigt den einen Theil derſelben genau mit halbkohlenſaurem Kali und vermiſcht dann die neutrale Flüſſigkeit mit dem andern Theile der aufgelöſten Oxalſäure, worauf die ſaure Flüſſigkeit zur Kryſtalliſation befördert wird.

Vauquelin (f. *Journ. de Pharmacie. Juillet* 1829. *p.* 340 und *Geiger's* Magazin. Bd. 29. S. S. 179.) machte kurz vor feinem Tode die intereffante Entdeckung, dafs trockne Gallertfäure beim gelinden Erhitzen mit überfchüffigem Kalihydrat in Oxalfäure verwandelt und dadurch oxalfaures Kali gebildet werde. *Gay-Luffac* (f. *Poggendorff's* Annal. Bd. 17. S. 171.), welcher diefe Entdeckung weiter verfolgte, fand, dafs fehr viele pflanzliche und auch thierifche Subftanzen, wie z. B. Baumwolle, Sägefpäne, Zucker, Amylon, Weinfteinfäure, Citronenfäure, Harnfäure, Seide u. f. w., fich beim Erhitzen mit Kali- oder Natronhydrat in Oxalfäure verwandeln; 1 Atom weinfteinfaures Kali lieferte beim Erhitzen mit 1 Atom Kalihydrat $1\frac{1}{3}$ Atom neutrales oxalfaures (und etwas effigfaures) Kali. *Geiger* (f. deffen Magazin Bd. 30. S. 81.) erhielt *über* 6 Drachmen von diefem Salze, als er $\frac{1}{2}$ Unze Papierfchnitzel (von befchriebenem, geleimten weifsen Conceptpapier) mit 4 Unzen verdünnter Aetzkalilauge, worin nicht ganz 1 Unze Kalihydrat enthalten war, in einem eifernen Löffel unter fleifsigem Umrühren zum Kochen erhitzte, alles zur Trockne verdampfte, dann die trockne Maffe einige Minuten oder fo lange erhitzte (wobei jedoch *erkennbare Glühhitze vermieden wurde*), bis diefelbe verkohlt war, und hierauf den Rückftand in Waffer auflöfte, die Auflöfung filtrirte und diefelbe durch wiederholtes Abdampfen zur Kryftallifation beförderte. Das fo gewonnene neutrale oxalfaure Kali kann leicht in das faure Salz verwandelt werden dadurch, dafs man es in der kleinften Menge kalten Waffers auflöft und die Auflöfung mit fo viel mäfsig ftarker Salzfäure vermifcht, als zur Sättigung der Hälfte des in dem neutralen Salze enthaltenen Kalis erforderlich ift. Der gröfste Theil des dadurch gebildeten fauren Salzes fcheidet fich gleich anfangs kleinkryftallinifch aus, und der aufgelöft bleibende Theil deffelben fchiefst beim freiwilligen Verdunften der Flüffigkeit in gröfsern Kryftallen an. Die Mutterlauge enthält zuletzt blofs Chlorkalium.

Erklärung. Die Oxalfäure hat eine grofse Neigung, mit den Alkalien faure Salze zu bilden. Vermifcht man daher die Auflöfung von 1 Atom des neutralen oxalfauren Kalis mit 1 Atom Oxalfäure oder mit $\frac{1}{2}$ Atom Salzfäure, fo bildet fich zweifach-oxalfaures Kali, welches leicht kryftalli-

ſirt, und im letzten Falle zugleich Chlorkalium, welches aufgelöſt bleibt. — Beim Erhitzen der oben genannten organiſchen Subſtanzen mit Kalihydrat wird die Grundmiſchung derſelben zerſtört; ein Theil Kohlenſtoff verbindet ſich dabei mit dem vorhandenen Sauerſtoff zu Oxalſäure, der übrige Kohlenſtoff vereinigt ſich mit Sauerſtoff und Waſſerſtoff zu Eſſigſäure, oder wird, wenn es an den letzten Elementarſtoffen fehlt, frei, zugleich entwickelt ſich Waſſerſtoffgas, oder es bildet ſich, wenn genug Sauerſtoff vorhanden iſt, Waſſer. Thierſtoffe zerfallen bei Behandlung mit Kali in Oxalſäure und Waſſerſtoffgas, Ammoniak und Cyan. Die Oxalſäure und Eſſigſäure verbinden ſich mit dem Kali zu oxal- und eſſigſaurem Kali, welche durch Kryſtalliſation von einander getrennt werden können. Wird dieſe Salzmaſſe, oder das Gemeng von organiſcher Materie und Kali, bis zum anfangenden Glühen erhitzt, ſo zerfällt die gebildete Oxalſäure in Kohlenoxydgas und Kohlenſäure, die Eſſigſäure aber in brenzlichen Eſſiggeiſt, Kohlenwaſſerſtoffgas, Kohlenſäure und Kohle.

Eigenſchaften. Das Sauerkleeſalz kryſtalliſirt in weiſsen, durchſcheinenden, ſchiefen rhombiſchen Säulen, welche aus 1 Atom Kali, 2 Atomen Säure und 2 Atome Waſſer beſtehen, alſo $KO + 2CO^3 + 2HO$ (oder $\dot{K}\bar{O}^2\dot{\dot{H}}$) ſind. Es iſt luftbeſtändig, zerfällt aber, wenn es bis zum anfangenden Glühen erhitzt wird, in Kohlenoxydgas, Kohlenſäuregas, Waſſer und halbkohlenſaures Kali, wobei weder empyreumatiſches Oel gebildet, noch Kohle abgeſchieden wird. Es ſchmeckt ſcharf, faſt beiſsend ſauer; löſt ſich in 40 Th. kalten und in 6 Th. kochenden Waſſers auf, wird durch Auflöſen in verdünnter Salzſäure und nachherige Kryſtalliſation in 4fach-oxalſaures Kali ($KO + 4CO^3 + 7$ Aq.) verwandelt, und verhält ſich gegen rauchendes Vitriolöl, wie die kryſtalliſirte Oxalſäure, d. h. die Schwefelſäure entzieht ihm ſein Kali und ſein Kryſtallwaſſer und verwandelt die in Freiheit geſetzte Oxalſäure brauſend in Kohlenſäure- und Kohlenoxydgas. Es ſchlägt das Kalkwaſſer, alle Kalk- und Barytſalze, und die meiſten Erzmetalloxyde aus ihren Auflöſungen in Säuren nieder; die Niederſchläge ſind oxalſaure Salze.

Prüfung und *Anwendung.* Das Sauerkleeſalz wird bisweilen mit Weinſtein und mit ſaurem ſchwefelſauren Kali verfälſcht. Das Daſeyn des erſtern offenbart ſich beim Glühen des Salzes durch einen ſich entwickelnden eigenthümlich riechenden Dampf und durch Hinterlaſſung eines kohligen Rückſtandes; die Gegenwart des letztern wird durch Blei- oder Barytſalze angezeigt, welche mit der

Schwefelsäure einen in Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag geben. Man benutzt das Sauerkleesalz 1) in der Medicin, jedoch nur selten, als kühlendes Mittel, 2) als Reagens auf Kalk und 3) zum Ausmachen von Tintenflecken.

7) Essigsaures Kali. *Kali aceticum.*

Synonyme. Geblätterte Weinsteinerde (*Terra foliata Tartari*), *Acetas kalicus*, *Arcanum Tartari.*

Darstellung. Dieses zuerst von *Raym. Lull* beschriebene, also schon seit dem 13ten Jahrhundert bekannte, Salz wird gewöhnlich auf die Art bereitet, dass man destillirten Essig mit halbkohlensaurem Kali sättigt, die neutrale Flüssigkeit in einem zinnernen Kessel bis auf den dritten Theil ihres Volumens abdampft, dann das Evaporat, wenn es gelblich oder braun erscheint und alkalisch reagirt, was fast immer der Fall ist, mit gut ausgeglühtem Kohlenpulver kocht, filtrirt, mit concentrirtem Essig neutralisirt und hierauf in einer Porzellanschale bis zur Trockne abdampft, wobei gegen das Ende nur schwaches Feuer gegeben und die Salzmasse mit einem silbernen Spatel so lange umgerührt und zerdrückt werden muss, bis sie staubig trocken erscheint. Das trockne Salzpulver wird, während es noch warm ist, in trockne Gläser getragen und in denselben gut verstopft aufbewahrt. — Dieses Verfahren der Darstellung des essigsauren Kali's ist etwas umständlich, kann aber sehr vereinfacht und abgekürzt werden dadurch, dass man, statt des destillirten Essigs, concentrirten Essig d. h. eine nach der oben S. 448 beschriebenen Methode bereitete wasserhaltige reine Essigsäure anwendet. Man sättigt diese mit einer concentrirten Auflösung von halbkohlensaurem Kali, filtrirt die neutrale Flüssigkeit, wenn sie nicht ganz wasserklar ist, und dampft sie in einer Porzellanschale auf die angegebene Art bis zur Trockne ab. Das so erhaltene Salz ist ganz farblos. Reagirt es, im aufgelösten Zustande, alkalisch, so muss es mit etwas concentrirtem Essig befeuchtet und aufs Neue zur Trockne abgedampft werden. Ein Ueberschuss von Säure schadet nicht, weil derselbe durch das Abdampfen wieder entfernt wird. — 70 Theile halbkohlensaures Kali geben 98 Theile essigsaures Kali. Fremde Salze entfernt man dadurch, dass man die Salzmasse auf einem Filter zerfliessen läst und dann

das Filtrat wieder zur Trockne abdampft. Die fremden Salze bleiben auf dem Filter zurück.

Bucholz, *Dörffurt* und *Trommsdorff* haben vorgeschlagen, das essigsaure Kali durch Zersetzung des essigsauren Bleioxyds mit halbkohlensaurem oder schwefelsaurem Kali zu bereiten. Wir können zwar diese, blos aus ökonomischen Gründen vorgeschlagene, Bereitungsart nicht empfehlen, weil sie einen geübten, vorsichtigen und gewissenhaften Arbeiter fordert, wollen aber doch das dabei zu beobachtende Verfahren angeben. Man löse 19 Theile krystallisirten (nicht verwitterten) Bleizucker in der 6- bis 8fachen Gewichtsmenge destillirten Wassers auf und füge zu der Auflösung, nach und nach und unter beständigem Umrühren, so lange eine Auflösung von halbkohlensaurem Kali, bis kein weisser Niederschlag mehr erfolgt, oder bis eine kleine Probe der filtrirten Flüssigkeit von der Kaliauflösung nicht mehr getrübt oder gefällt wird. Zur gänzlichen Zersetzung von 19 Theilen Bleizucker sind ungefähr 7 bis $7\frac{1}{2}$ Th. trocknes halbkohlensaures Kali erforderlich. Man filtrire dann die Flüssigkeit, welche das gebildete essigsaure Kali aufgelöst enthält, durch ein mit Wasser genässtes Filter vom Druckpapier von dem aus kohlensaurem Bleioxyd bestehendem Niederschlage ab, wasche diesen mit heissem destillirten Wasser aus, vereinige das Filtrat mit dem abgelaufenen Waschwasser, und tröpfle zu der vereinigten Flüssigkeit, wenn dieselbe alkalisch reagirt (das Curcumepapier bräunt), unter beständigem Umrühren, so lange concentrirten Essig, bis sie Lackmuspapier röthet. Man prüfe dann die so mit Essigsäure schwach angesäuerte Flüssigkeit mit Hydrothionwasser auf Bleioxyd: wird sie davon braun gefärbt oder schwarz gefällt, so giesse man die gesammte Flüssigkeit in ein hohes Cylinderglas und leite in dieselbe durch eine bis auf den Boden des Cylinders reichende Gasleitungsröhre so lange einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, bis alles aufgelöste Bleioxyd als Schwefelblei ausgefällt ist, d. h. bis eine kleine filtrirte Probe der Flüssigkeit vom Hydrothionwasser nicht mehr gefärbt wird. Man filtrire dann die Flüssigkeit von dem Schwefelblei ab und verdampfe das Filtrat in einer Porzellanschale bis zur staubigen Trockne. Sollte sich dasselbe beim Erhitzen trüben, so setze man ihm nur eine kleine Menge gut ausgeglühtes Kohlenpulver zu

und filtrire es nach einigen Minuten nochmals durch Druckpapier, wo es dann ganz klar erſcheinen und ſich auch beim fernern Abdampfen klar erhalten wird. Aus 19 Th. Bleizucker erhält man 9,8, alſo beinahe 10 Th. eſſigſaures Kali. Ueber *Trommsdorff's* Methoden der Darſtellung dieſes Salzes ſ. *Taſchenbuch* für Scheidekünſtler u. Apoth. 1825. S. 1 ff. u. deſſen Handbuch der Pharmacie. 1827. S. 358—359.

Erklärung. Die Bildung des eſſigſauren Kalis iſt zum Theil oben S. 452 - 453 erklärt. Beim Sättigen des deſtillirten oder concentrirten Eſſigs mit halbkohlenſaurem Kali entweicht die Kohlenſäure des letztern gasförmig, wodurch die Flüſſigkeit in brauſende und ſchäumende Bewegung geſetzt wird. Das Braun- oder Farbigwerden des mit Kali geſättigten deſtillirten Eſſigs beim Abdampfen rührt theils von öligen Theilen, theils von einer Spur Sauerſtoffäther her, welcher durch alkaliſche Reaction in eine braungelbe, harzartige Materie verwandelt wird. — Eſſigſaures Bleioxyd und halbkohlenſaures Kali zerſetzen ſich gegenſeitig durch Austauſch ihrer Beſtandtheile, ſo daſs eſſigſaures Kali und kohlenſaures Bleioxyd gebildet werden, wie aus der Formel $(2 KO + CO^4) + 2 (PbO + \overline{A} + 3 Aq.) = 2 (KO + \overline{A}) + (2 PbO + CO^4)$ hervorgeht.

Eigenſchaften. Das eſſigſaure Kali ſchieſst nur aus ſeiner höchſt concentrirten (honigdicken) Auflöſung beim langſamen Verdunſten in blättrigen Kryſtallen an; bei ſchneller Abkühlung erſtarrt es zu einer ſchuppigen Salzmaſſe, die durch das Umrühren beim Entwäſſern pulverig wird. Es hat einen warmen, etwas ſtechenden, angenehmen ſalzigen Geſchmack, zerflieſst an der Luft und löſt ſich daher ſehr leicht im Waſſer und auch im Weingeiſt auf. Seine Auflöſung in dem doppelten Gewichte Waſſer führt den Namen: *Liquor Kali acetici* oder *Liquor terrae foliatae Tartari.* Es ſchmilzt in der Hitze und wird in höherer Temperatur zerſtört. Schwefelſäure und andere ſtarke Säuren entwickeln aus ihm Eſſigſäure. Es beſteht aus gleichen Atomen Kali und Eſſigſäure, iſt daher $KO + \overline{A}$ (oder $\dot{K}\overline{A}$) $= 98,2$.

Prüfung. Das eſſigſaure Kali ſoll weiſs, vollkommen neutral und, ſo viel als es möglich iſt, von fremdartigen Salzen frey ſeyn; ſeine Auflöſung in Waſſer darf daher weder das Curcume- noch das Lackmuspapier verändern, von ſalpeterſaurer Silber- und eſſigſaurer Barytauflöſung nicht gefällt und von Hydrothionwaſſer nicht gefärbt werden. Iſt es mit weinſteinſaurem Kali verfälſcht, ſo bildet es beim Vermiſchen

seiner concentrirten Auflösung mit concentrirtem Essig Weinstein, welcher sich kleinkrystallinisch ausscheidet. — Das essigsaure Kali wird sehr häufig als innerliches Arzneimittel angewendet und muss aus diesem Grunde chemisch rein seyn.

8) Weinsteinsaures Kali und Weinsteinsalze.

a) Saures weinsteinsaures Kali. *Kali tartaricum acidum.*

Synonyme. Weinstein (*Tartarus*), zweifach - weinsteinsaures Kali (*Bitartras kalicus*), Weinsalz.

Vorkommen, Reinigung und *Eigenschaften.* Dieses allgemein unter dem Namen *Weinstein* bekannte Salz ist in dem Safte der säuerlichen Traubenbeeren enthalten, woraus es sich theils während der Gährung des Saftes, theils nachher beim Lagern der gegohrnen Flüssigkeit (des Weins) in krystallinischen Rinden als *roher Weinstein* (*Tartarus crudus*) absetzt. Der von rothen Weinen abgesetzte Weinstein ist braunroth und heisst *rother Weinstein* (*Tartarus ruber*), wogegen der von weissen Weinen mehr oder weniger hellgrau ist und darum *weisser Weinstein* (*Tartarus albus*) genannt wird. Der rohe Weinstein besteht aus saurem weinsteinsauren Kali, welches mit weinsteinsaurem Kalk, Farbestoff, Ferment und andern Bestandtheilen des Traubensaftes verunreinigt ist. Man reinigt denselben in eigenen Anstalten (Weinsteinraffinerien) dadurch, dass man ihn in kochendem Wasser auflöst, die kochende Auflösung mit Eiweiss, oder Kohlenpulver (zuweilen auch mit etwas Chlorkali) klärt, dann kochendheiss filtrirt und hierauf abkühlen läst, wo dann saures weinsteinsaures Kali in weissen Krystallen anschiesst, welche nach dem Trocknen, unter dem Namen *gereinigter Weinstein* (*Tartarus depuratus*) oder *Weinsteinkrystalle* (*Crystalli Tartari*) in den Handel gebracht werden. Beim schnellen Abkühlen der heiss filtrirten Auflösung bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Art von Salzrahm, d. h. eine aus sehr kleinen Krystallen bestehende Salzhaut, welche sonst *Weinsteinrahm* (*Cremor Tartari*) genannt wurde, worunter man aber jetzt den mit kaltem Wasser abgewaschenen, wieder getrockneten und zu Pulver gestossenen gereinigten Weinstein versteht.

Der gereinigte Weinſtein ſchieſst in durchſichtigen oder durchſcheinenden, rechtwinkligen, ungleich 4- oder 6ſeitigen Prismen an, die aber meiſtens undeutlich ſind und ungeordnet zuſammenhängen. Sie ſind hart, luftbeſtändig, ſchmecken ſchwach ſäuerlich, und ſtellen im zerriebenen Zuſtande ein weiſses Pulver dar, welches ſich nach *Spielmann* in 160, nach *Berzelius* in 95 Theilen kaltem und 15 Theilen kochendem Waſſer auflöſt. Der Weinſtein kann durch ſtärkere Säuren nicht ganz zerſetzt werden, weil die Beſtandtheile deſſelben ſich gegenſeitig ſo ſtark anziehen, daſs alle Kaliſalze von der Weinſteinſäure zerſetzt werden und damit Weinſtein bilden. Er beſteht aus 1 Atom weinſteinſaurem Kali ($KO + \overline{T} = 113{,}2$) und 1 Atom Weinſteinſäurehydrat ($\overline{T} + Aq. = 75$); ſeine chemiſche Formel iſt daher $KO + 2\overline{T} + Aq.$ (oder $\dot{K}\overline{T}^2\dot{H}$), ſein Atomengewicht iſt daher = 188,2. Er enthält ſtets mehr oder weniger (5 bis 7, ja nach *Bucholz* ſogar oft 14 Procent) weinſteinſauren Kalk, welcher ſich beim Sättigen der freien Säure des Weinſteins mit einem Alkali ausſcheidet. Er iſt ſehr geneigt ſich mit andern Baſen zu Doppelſalzen zu verbinden, von welchen mehrere officinell ſind, wie z. B. das weinſteinſaure Natron-Kali, das weinſteinſaure Eiſenoxyd-Kali, das weinſteinſaure Antimonoxyd-Kali und das weinſteinſaure Ammoniak-Kali.

Prüfung. Die Kryſtalle des gereinigten Weinſteins müſſen ganz farblos ſeyn und dürfen beim Uebergieſsen mit Hydrothionwaſſer nicht ſchwarzgrau oder farbig werden. Enthalten ſie Kupfer- oder Eiſenoxyd, ſo wird ihre Auflöſung in kochendem Waſſer von Eiſencyan-Kalium braunroth oder blau gefärbt. Schwefelſaures Kali, womit der Weinſtein zuweilen verfälſcht wird, giebt ſich als ſolches dadurch zu erkennen, daſs die wäſſerige Auflöſung des ſo verfälſchten Weinſteins mit Chlorbarium einen in Salzſäure oder Salpeterſäure unauflöslichen Niederſchlag bildet. — Der gereinigte Weinſtein wird 1) als Arzneimittel, 2) zur Gewinnung der Weinſteinſäure und 3) zur Bereitung mehrerer weinſteinſaurer Doppelſalze angewendet.

b) **Neutrales weinſteinſaures Kali.** *Kali tartaricum.*

Synonyme. Weinſaures oder weinſteinſaures Kali (*Tartras kalicus*), tartariſirter Weinſtein (*Tartarus tartariſatus*), auflöslicher Weinſtein (*Tartarus ſolubilis*).

Darstellung. Man erhält dieses Salz bei der oben S. 464 beschriebenen Entsäuerung des Weinsteins durch kohlensauren Kalk als Nebenprodukt, und bereitet es auch durch Sättigung des Weinsteins mit Kali auf folgende Art: Man löst eine beliebige Menge kohlensäuerliches Kali in 6 bis 8 Theilen Wasser auf, erhitzt die Auflösung in einem geräumigen zinnernen Kessel fast bis zum Sieden, und trägt in dieselbe nach und nach und so lange kleine Portionen von pulverisirtem gereinigten Weinstein, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und die Flüssigkeit völlig neutral ist. Röthet sie nach beendigtem Aufbrausen Lackmuspapier, so hat man zu viel Weinstein angewendet, in welchem Falle die Flüssigkeit durch Zutröpfeln einer Auflösung von kohlensäuerlichem Kali neutralisirt werden muss. 7 Theile trocknes halbkohlensaures Kali sättigen 19 bis 20 Theile Weinstein. Man verdunstet dann die neutrale Salzauflösung, ohne dieselbe vorher zu filtriren, anfangs in einem zinnernen Kessel, zuletzt aber in einer Porzellanschale, bei gelinder Wärme und unter fleissigem Umrühren bis zur Trockne, löst die trockne Masse wieder in 10 bis 12 Theile destillirten Wassers auf und läst die trübe Auflösung einige Tage oder so lange ruhig stehen, bis sie sich völlig geklärt hat. Dann seihet man die Flüssigkeit durch ein mit destillirtem Wasser genästes Filter von Druckpapier und dampft das klare Filtrat in einer Porzellanschale bei gelinder Wärme, zuletzt unter fleissigem Umrühren, bis zur Trockne oder so weit ab, dass eine feuchte, sich bröckelnde Salzmasse entsteht, welche auf einem mit Papier bedeckten Spahnsiebe an einem mäsig warmen Orte vollends ausgetrocknet, dann fein zerrieben und in gut verschlossenen Gefäsen aufbewahrt wird. Oder man verdampft die filtrirte Salzauflösung blos bis zur Syrupsdicke und überläst das Evaporat an einem warmen Orte der Krystallisation, welche jedoch nur schwer und erst nach mehreren Tagen erfolgt.

Erklärung. In dem beschriebenen Prozesse verbindet sich das Kali mit der freien Säure des Weinsteins, welcher dadurch neutralisirt wird, während die mit dem ersteren verbunden gewesene Kohlensäure gasförmig entweicht. Der in dem Weinstein enthaltene weinsteinsaure Kalk scheidet sich erst dann ab, wenn das neutrale Salz zur Trockne gebracht und dann wieder in der 10fachen Menge destillirten Wassers aufgelöst wird, wobei auch die Kieselsäure, welche

noch in der gereinigten Potafche enthalten ift, abgefchieden wird.

Eigenfchaften. Das neutrale weinfteinfaure Kali erfcheint entweder als eine weifse pulverige Salzmaffe von mild falzigem, etwas bitterlichen Gefchmack, oder, im kryftallifirten Zuftande, als ein Haufwerk von farblofen, durchfichtigen rhombifchen Säulen, welche mit 2 Flächen zugefchärft find. Es zieht an der Luft Feuchtigkeit an, ohne dabei zu zerfliefsen, und läfst fich in 3 bis 4 Theilen kalten und faft in allen Verhältniffen kochenden Waffers auflöfen. Von kochendem Alkohol braucht es zu feiner Auflöfung 240 Theile. Es wird bei anfangender Glühhitze zerftört und hinterläfst dabei ein Gemenge von Kohle und halbkohlenfaurem Kali. Faft alle Säuren verwandeln es in Weinftein, dadurch, dafs fie ihm die Hälfte feiner Bafis entziehen. Es befteht aus gleichen Atomen Kali und Weinfteinfäure, ohne Kryftallwaffer, ift daher $KO + \bar{T}$ (oder $\dot{K}\bar{T}$) = 83,2.

Prüfung. Diefes Salz mufs weifs feyn und fich in 3 bis 4 Th. kalten deftillirten Waffers leicht und vollftändig auflöfen. Die Auflöfung mufs neutral feyn, darf bei ftarker Verdünnung mit Waffer nicht getrübt werden und keine Veränderung erleiden, wenn fie mit Hydrothionwaffer und mit Eifencyan-Kalium vermifcht wird; veranlafst erfteres einen braunen oder fchwarzen, und letzteres einen blauen Niederfchlag, fo enthält das Salz, im erften Falle, Kupfer und, im andern, Eifenoxyd. Eine Verunreinigung des Salzes mit Chlorkalium und fchwefelfaurem Kali entdeckt man am leichteften auf die Art, dafs man eine kleine Menge deffelben in einem Platinlöffel verbrennt, den Rückftand mit heifsem deftillirten Waffer auslaugt, die Lauge mit chemifchreiner Salpeterfäure vermifcht, bis die Flüffigkeit fauer reagirt, und hierauf letztere mit falpeterfaurer Silberfolution auf Chlorkalium und mit falpeterfaurer Barytauflöfung auf fchwefelfaures Kali prüft. — Ueber das Verhalten des weinfteinfauren Kalis gegen weinfteinfauren Kalk bei verfchiedenen Zuftänden der Verdünnung der Auflöfung des erfteren f. *Herrmann* und *Bucholz* in Berliner Jahrb. f. d. Pharmac. Bd. 24. S. 81. und Bd. 31. Abtheil. 2. S. 145.

c) Weinfteinfaures Natron-Kali. *Tartarus natronatus.*

Synonyme. *Tartras kalico-natricus*, Seignettfalz (*Sal Seignette*), Natronweinftein.

Darftellung. Wird die freie Säure des Weinfteins mit Natron gefättigt, fo entfteht ein leicht kry-

ſtalliſirbares Doppelſalz, welches nach dem Namen des Apothekers *Seignette* zu *La Rochelle*, der es im Jahre 1672 entdeckte, *Seignettſalz* genannt wird. Um dieſes Salz zu bereiten, löſt man eine beliebige Menge halbkohlenſaures Natron iu einem zinnernen Keſſel in dem ſechsfachen Gewichte kochenden Waſſers auf, und trägt in die ſiedende Auflöſung nach und nach und ſo lange gepulverte Weinſteinkryſtalle, bis kein Aufbrauſen mehr entſteht, oder bis die Flüſſigkeit völlig neutral iſt. 1 Th. des kryſtalliſirten halbkohlenſauren Natrons ſättigt 1,4 bis 1,5 Th. Weinſtein. Man ſetzt dann zu der neutralen Salzauflöſung noch ein wenig halbkohlenſaures Natron (auf 1 Pfund des in Arbeit genommenen Natrons etwa 1 Loth), und läſst dieſelbe in einem Gefäſse von Glas oder Steinzeug 12 bis 24 Stunden lang ſtehen, damit der ausgeſchiedene weinſteinſaure Kalk ſich abſetze. Man gieſst oder filtrirt hierauf die Flüſſigkeit von dem Kalkſalze ab, und verdampft dieſelbe ſo weit, bis ein Tropfen von ihr, auf einen kalten Körper gebracht, nach dem Abkühlen Kryſtalle bildet, worauf man das Evaporat in einer Porzellanſchale mit flachem Boden langſam erkalten und kryſtalliſiren läſst. Die Kryſtalle dieſes Salzes wachſen ziemlich einzeln, wenn das Gefäſs weit und flach iſt, und werden immer gröſser, wenn man die kryſtalliſirende Flüſſigkeit 24 bis 48 Stunden lang bei einer Temperatur von +25° bis 30° Celſ. erhält. Man trennt dann die Kryſtalle von der überſtehenden Mutterlauge und verdunſtet letztere wiederholt und ſo lange, als noch Kryſtalle aus ihr anſchieſsen: die ſämmtlichen Kryſtalle werden mit kaltem deſtillirten Waſſer abgeſpült, getrocknet und zum Gebrauche aufbewahrt. War in dem mit Natron geſättigten Weinſtein Traubenſäure enthalten, ſo bildet die Mutterlauge zuletzt, d. h. nach der Kryſtalliſation des Seignettſalzes, beim freiwilligen Verdunſten eine verworrene Salzmaſſe, welche traubenſaures Natron-Kali iſt und auf Traubenſäure benutzt werden kann.

Man kann das Seignettſalz, nach *Göttling's* Vorſchlag, auch auf die Art bereiten, daſs man 6 Theile gereinigten Weinſtein mit einer Auflöſung von halbkohlenſaurem Kali ſättigt, dann in der neutralen Flüſſigkeit 5 Theile kryſtalliſirtes Glauberſalz auflöſt und hierauf die Auflöſung zur Kryſtalliſation befördert. Es

kryſtalliſirt erſt ſchwefelſaures Kali und dann Seignettſalz, welches durch Umkryſtalliſiren von ihm anhängenden Theilen des erſteren befreit werden kann.

Erklärung. Das halbkohlenſaure Natron verhält ſich gegen den Weinſtein, wie das halbkohlenſaure Kali; es neutraliſirt nämlich, wie dieſes, die freie Säure deſſelben, bildet aber mit letzterer weinſteinſaures Natron, welches ſich mit dem weinſteinſauren Kali des Weinſteins zu einem Doppelſalze verbindet. Der kleine Ueberſchuſs von halbkohlenſaurem Natron dient zur Zerſetzung des in der neutralen Flüſſigkeit noch aufgelöſten weinſteinſauren Kalks. — Werden 2 Atome neutrales weinſteinſaures Kali mit 1 Atom Glauberſalz ($NaO + SO^3$) in Berührung geſetzt, ſo verbindet ſich die Schwefelſäure des letztern mit 1 Atom Kali des erſtern zu ſchwefelſaurem Kali, und das Natron des Glauberſalzes tritt an die Stelle des von der Schwefelſäure aufgenommenen Kalis, wodurch Seignettſalz, d. h. eine Verbindung von 1 Atom weinſteinſaurem Kali und 1 Atom weinſteinſaurem Natron gebildet wird, weil $2\,(KO + \bar{T}) + (NaO + SO^3)$ $= (KO + SO^3) + (KO + NaO + 2\,\bar{T})$.

Eigenſchaften. Das Seignettſalz kryſtalliſirt in groſsen, farbloſen, durchſichtigen, geraden rhombiſchen 6-, 8- und 10ſeitigen Säulen, die an der Luft auf der Oberfläche partiell verwittern und in der Hitze leicht in ihrem Kryſtallwaſſer ſchmelzen. Es ſchmeckt gelinde, kühlend ſalzig und löſt ſich in $2\frac{1}{2}$ Theilen kaltem und $\frac{1}{2}$ Th. kochendem Waſſer auf. Es verhält ſich gegen Säuren, wie das weinſaure Kali, entläſst nämlich an dieſe ſein Natron und verwandelt ſich dabei wieder in Weinſtein. Es beſteht aus 1 Atom weinſteinſaurem Kali, 1 Atom weinſteinſaurem Natron und 10 Atomen Waſſer. Seine chemiſche Formel iſt $KO + \overline{T} + NaO + \overline{T} + 10\,Aq.$ (oder $\dot{K}\overline{T} + \dot{Na}\overline{T} + 10\,Aq.$)

Prüfung. Das Seignettſalz muſs die angegebenen Eigenſchaften beſitzen, leicht löslich in Waſſer und neutral ſeyn. Verunreinigungen deſſelben mit ſchwefelſauren Salzen, Chloriden und metalliſchen Stoffen laſſen ſich durch die bei dem neutralen weinſteinſauren Kali angezeigten Mittel entdecken.

d) Weinſteinſaures Ammoniak - Kali. *Tartarus ammoniatus.*

Synonyme. Ammoniakaliſcher auflöslicher Weinſtein (*Tartarus ſolubilis ammoniacalis*), *Tartras kalico-ammonicus*, Ammoniakweinſtein.

Darstellung. Dieses schon seit dem 17 Jahrhunderte bekannte Doppelsalz wird gebildet, wenn man die freie Säure des Weinsteins mit Ammoniak neutralisirt. Man erhitzt fein gepulverte Weinsteinkrystalle mit dem dreifachen Gewichte Wasser fast bis zum Sieden und trägt dann unter fleissigem Umrühren so lange gepulvertes kohlensaures Ammoniak in die Flüssigkeit, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt, oder bis letztere ammoniakalisch riecht und alkalisch reagirt. Oder man schüttet nach *Gempt* und *Duflos* (s. *Brandes* Archiv, Bd. 11. S. 370 und Bd. 23. S. 162) in eine Flasche, welche eine beliebige Menge concentrirte Aetzammoniakflüssigkeit enthält, so lange fein gepulverten Weinstein, als derselbe noch bei anhaltendem Schütteln aufgelöst wird, wobei man aber das Ammoniak noch etwas vorwalten läfst. Man läfst dann die Flüssigkeit, welche den auf die erste oder letzte Art mit Ammoniak gesättigten Weinstein aufgelöst enthält, in einer verschlossenen Flasche mehrere Stunden lang an einem mäfsig warmen Orte stehen, damit der aufgelöste weinsteinsaure Kalk sich ausscheide, filtrirt dieselbe noch warm durch ein mit Wasser genäfstes Filter vom Druckpapier, und läfst das Filtrat in einer unbedeckten flachen Porzellanschale mehrere Tage lang an einem kühlen oder kalten Orte ruhig stehen, damit der Ammoniakweinstein krystallisire. Man giefst die Flüssigkeit von den Krystallen ab, verdampft dieselbe bei gelinder Wärme bis auf die Hälfte ihres Umfanges, versetzt sie wieder mit so viel Aetzammoniakflüssigkeit, dafs sie alkalisch reagirt, und überläfst sie aufs Neue der Krystallisation. Man wiederholt diese Operation so oft, als noch Krystalle erhalten werden, worauf man diese zwischen Fliefspapier bei gewöhnlicher Temperatur so schnell wie möglich trocknet, und dann in gut verschlossenen Gläsern an einem kühlen Orte aufbewahrt. — Man kann die Auflösung des Ammoniakweinsteins sehr schnell zum Krystallisiren bringen, wenn man dieselbe mit ihrer doppelten Volummenge Weingeistes von 85 Proc. Alkoholgehalt schüttelt und das Ganze an einem kühlen Orte ruhig stehen läfst. Der Weingeist beschleunigt die Krystallisation der Salzauflösung dadurch, dafs er dieser einen Theil ihres Wassers entzieht, ohne sich mit ihr zu vermischen, und sie so bis zur Krystallisation des Salzes concentrirt. Bei der Concentra-

tion der Flüſſigkeit durch Verdampfen wird immer ein Theil des Salzes wieder zerſetzt, weil Wärme die Tendenz des Ammoniaks, die Gasform anzunehmen, befriedigt und ſo zugleich die Neigung des weinſteinſauren Kali's, ſich mit einem Ueberſchuſs von Säure zu Weinſtein zu verbinden, begünſtigt.

Eigenſchaften. Das weinſteinſaure Ammoniak-Kali kryſtalliſirt in farbenloſen, durchſichtigen, 4ſeitigen Säulen mit 2 ſchmalen und 2 breiten Längenflächen. Die Kryſtalle ſind anfangs vollkommen durchſichtig, werden aber nach einiger Zeit trübe (d. h. milchig) und entlaſſen an trockner, kohlenſäurehaltiger Luft Ammoniak, wobei Weinſtein regenerirt wird. Sie löſen ſich in 2 Th. kalten und in ihrem gleichen Gewichte kochenden Waſſers auf. Die Auflöſung ſchmeckt ſtechendſalzig, reagirt weder ſauer noch baſiſch, giebt aber, wenn ſie bis zum Sieden erhitzt wird, Ammoniak aus, und wird dann ſäuerlich. Faſt alle Säuren fällen aus der Auflöſung dieſes Salzes Weinſtein, und die fixen Alkalien (Kali, Natron, Kalk etc) entwickeln aus demſelben Ammoniak. Es beſteht aus 1 Atom weinſaurem Kali und 1 Atom weinſaurem Ammoniak (Ammoniumoxyd); ſeine chemiſche Formel iſt daher $KO\overline{T} + NH^4O\overline{T}$ (oder $\dot{K}\overline{T} + \dot{N}H^4\overline{T}$).

Prüfung. Die Reinheit (und Echtheit) des Ammoniakweinſteins ergiebt ſich aus den eben angeführten Eigenſchaften deſſelben.

e) **Weinſteinſaures Eiſenoxyd - Kali.** *Tartarus ferratus.*

Synonyme. Eiſenweinſtein (*Tartarus ferruginoſus ſ. martiatus*), Stahlweinſtein (*Tartarus chalybiatus*), *Tartras kalico-ferricus, Mars ſolubilis.*

Darſtellung. Der Weinſtein kann ſich mit dem Eiſenoxydul und mit dem Eiſenoxyd verbinden. Mit letzterem bildet er eine officinelle Verbindung, den Eiſenweinſtein. Das zweckmäſsigſte Verfahren, dieſes Salz darzuſtellen, beſchreibt die neue preuſs. Pharmacopöe. Nach derſelben ſoll man das aus $1\frac{1}{2}$ Unze Eiſenchlorid-Auflöſung (*Liquor ferri muriatici oxydati*) durch Aetzkalilauge gefällte und mit Waſſer ſorgfältig ausgeſüſste Eiſenoxydhydrat in einer Por-

zellanſchale mit 1 Unze gereinigtem Weinſtein und 8 Unzen deſtillirtem Waſſer ſo lange kochen, bis die Hälfte der Flüſſigkeit verdunſtet iſt, dann das Ganze bei gelindem Feuer zur Dicke eines dünnen Extrakts abdampfen, hierauf die erkaltete Maſſe in 3 Unzen deſtillirtem Waſſer auflöſen, die Auflöſung von dem ausgeſchiedenen weinſauren Kalk abfiltriren und dieſelbe bei gelinder Wärme zur Trockne verdampfen. Man gewinnt auf dieſe Art eine grünliche Salzmaſſe, welche unter obigem Namen in wohlverſchloſſenen Gläſern an einem dunkeln Orte aufbewahrt wird.

Das gewöhnliche, von *Bucholz* (ſ. *Trommsdorff's* Journ. Bd. 20. St. 1. S. 40.) verbeſſerte Verfahren der Darſtellung des Eiſenweinſteins iſt folgendes: „Man vermengt 4 Th. gepulverte Weinſteinkryſtalle mit 1 Th. reiner (kupferfreier) Eiſenfeile und rührt das Gemenge in einer Porzellanſchale mit deſtillirtem Waſſer zu einem dünnen Brei an. Man ſetzt die Schale in ein warmes Sandbad, rührt die Maſſe öfters um, fügt, wenn ſie eine ſteife Conſiſtenz erlangt hat, wieder heiſses Waſſer zu, und verfährt wie vorhin, welches Verfahren ſo lange wiederholt wird, bis man keine Einwirkung der Stoffe auf einander mehr wahrnimmt, und eine herausgenommene kleine Probe der Maſſe beim Erhitzen mit 6 Th. Waſſer kein weiſses Pulver (weinſteinſaures Eiſenoxydul-Kali) mehr abſetzt, ſondern ſich faſt vollſtändig auflöſt. Man übergieſst dann die ganze Maſſe mit dem ſechsfachen Gewichte kochenden Waſſers, rührt alles gut um, filtrirt die Auflöſung und dampft dieſelbe in einer Porzellanſchale zur Trockne ab, worauf die trockne Maſſe in einem warmen Mörſer fein gerieben und in einem gut verſchloſſenen Gefäſse aufbewahrt wird.“ — Auf gleiche Art bereitet man den zu Bädern beſtimmten Eiſenweinſtein, nur wendet man dazu, ſtatt des gereinigten Weinſteins, rohen Weinſtein an und formt die Maſſe, wenn ſie gleichſam harzig erſcheint, zu 1 bis 2 Loth ſchweren Kugeln, die an einem warmen Orte getrocknet und unter dem Namen *Stahlkugeln* (*Globuli martiales*, *Globuli Tartari ferruginoſi ſ. martiati*) aufbewahrt werden.

Erklärung. Die meiſten Erzmetalloxyde werden leichter von dem Weinſtein, als von den Mineralſäuren und der Weinſteinſäure aufgelöſt. Behandelt man daher in Waſſer vertheilten oder aufgelöſten Weinſtein mit Eiſenoxyd

oder mit metallischem Eisen, so wird ersteres unmittelbar aufgelöst, letzteres aber auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers (und daher unter Entwicklung von Wasserstoffgas) oxydirt und in Eisenoxydul verwandelt, welches sich mit dem Weinstein zu einem graugrünlich weissen, schweranflöslichen Salze verbindet. Bleibt dieses Salz mit Wasser und Luft in Berührung, was durch wiederholtes Aufweichen der Salzmasse bewirkt wird, so zieht es aus letzterer noch so viel Sauerstoff an, dass das Eisenoxydul zu Oxyd (oder Oxyduloxyd) wird, welches mit dem Weinstein verbunden bleibt und damit ein im Wasser lösliches eigenthümliches Doppelsalz bildet. — Der rohe Weinstein enthält etwas Gerbestoff, welcher sich mit einem Theil des Eisenoxyds verbindet und dem Eisenweinstein eine schwarze Farbe giebt.

Eigenschaften. Der Eisenweinstein ist eine grünliche oder grünlich-braune pulverige Salzmasse, welche an der Luft etwas feucht wird, ohne zu zerfliessen, süsslich, schwach zusammenziehend schmeckt, alkalisch reagirt und sich in 4 Theilen Wasser zu einer dunkelgelben Flüssigkeit auflöst, aus welcher nicht die Alkalien, sondern die Säuren Eisenoxyd niederschlagen (s. *Geiger* in dessen Magazin Bd. 7. S. 267). Die chemische Constitution des Eisenweinsteins ist noch nicht erforscht. *Geiger* betrachtet denselben als eine Verbindung von weinsteinsaurem Eisenoxyd und Eisenoxydkali; andere halten ihn für ein Doppelsalz, bestehend aus weinsteinsaurem Kali und weinsteinsaurem Eisenoxyd.

Prüfung. Der Eisenweinstein muss sich leicht und vollkommen im Wasser auflösen. Die Auflösung muss von Eisencyankalium intensiv blau gefällt werden, darf aber blankes metallisches Eisen nicht verkupfern. — Die Stahlkugeln sollen ein glänzendes, schwarzes Ansehen haben und sich in 12 Theilen Wasser auflösen, ohne einen allzu grossen unauflöslichen Rückstand zu hinterlassen. — Man wendet den Eisenweinstein innerlich als Arzneimittel, die Stahlkugeln aber zu Bädern an.

f) Weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali. *Tartarus stibiatus.*

Synonyme. Brechweinstein (*Tartarus emeticus*), Antimon- oder Spiessglanzweinstein, *Tartras kalico-stibicus.*

Darstellung. Der Weinstein löst, unter Mitwirkung des Wassers, auch das Antimonoxyd auf, und bildet damit ein für die Medicin höchst wichtiges Salz, welches wegen seiner brechenerregenden Kraft *Brechweinstein* genannt wird. Dieses im Jahre 1631

von *Hadrian von Mynſicht* entdeckte Salz wird am reinſten erhalten, wenn man, nach der von den Herausgebern der neuen preuſs. Pharmacopöe ſanctionirten Vorſchrift von *Bucholz*, gleiche Theile Antimonoxyd (welches auf die oben S. 168—169 beſchriebene Art durch Behandlung des Antimons mit verdünnter Salpeterſäure bereitet worden), gepulverte Weinſteinkryſtalle und deſtillirtes Waſſer in einer Porzellanſchale zuſammen miſcht, die breiartige Maſſe in einem Sandbade, unter fleiſsigem Umrühren, 1 Stunde lang digerirt, dann bis zum Siedpuncte des Waſſers erhitzt und ſie bei dieſer Temperatur, unter Erſetzung des verdunſteten Waſſers, etwa 1 Stunde lang erhält. Man löſt hierauf die Maſſe kochend in dem Fünffachen (ihres Gewichtes) ſiedenden deſtillirten Waſſers auf, filtrirt die Auflöſung kochend heiſs durch ein mit heiſsem Waſſer genäſstes Filter, und überläſst die filtrirte Flüſſigkeit in einer Porzellanſchale und an einem kühlen Orte der Kryſtalliſation. Man gieſst nach etwa 24 Stunden die über den Kryſtallen ſtehende Flüſſigkeit ab, verdampft dieſelbe aufs Neue zur Kryſtalliſation und wiederholt dieſe Operation ſo lange, als noch farbloſe Kryſtalle erhalten werden. Die rückſtändige, nicht mehr kryſtalliſirbare, Mutterlauge wird als unbrauchbar weggeſchüttet. Sämmtliche, auf Papier getrocknete, Kryſtalle werden zerrieben und in 15 Theilen kalten deſtillirten Waſſers durch anhaltendes Schütteln aufgelöſt, wodurch der weinſteinſaure Kalk, welcher in den Kryſtallen enthalten iſt, abgeſchieden wird. Die Auflöſung wird dann filtrirt und das klare Filtrat aufs Neue durch langſames Verdampfen in einer Porzellanſchale zur Kryſtalliſation befördert. Die ſo gereinigten und weiſseſten Kryſtalle werden, nach dem Trocknen auf Druckpapier, durch Reiben in ein höchſt feines Pulver verwandelt und in einem wohlverſchloſſenen Glaſe aufbewahtt.

Man bereitet den Brechweinſtein auch auf die Art, daſs man Antimoncrocus (ſ. S. 416) oder das durch Röſten des Schwefelantimons und nachheriges Schmelzen der geröſteten Maſſe mit einer kleinen Menge Schwefelantimon erhaltene verglaſte Oxyd (Spieſsglanzglas, ſ. S. 167—168) zum feinſten Pulver zerreibt, mit $\frac{3}{4}$ oder der Hälfte gepulvertem gereinigten Weinſtein und 5 bis 6 Theilen Waſſer vermengt, und das Gemenge in einem Keſſel von Antimon oder einer Porzellan-

ſchale 4 bis 6 Stunden oder ſo lange kocht, bis aller Weinſtein aufgelöſt iſt, worauf die Flüſſigkeit von dem kermesartigen Rückſtande kochend heiſs abfiltrirt und zur Kryſtalliſation befördert wird.

Bei dieſer, zuerſt von den Verfaſſern des brandenburgiſchen Dispenſatoriums von 1698, 1715 und 1758 vorgeſchriebenen und neuerlichſt wieder von *Berzelius* angegebenen, Bereitungsart des Brechweinſteins wird der Crocus oder das Spieſsglanzglas blos der Wohlfeilheit wegen angewendet. Beide Antimonpräparate enthalten aber faſt immer etwas Eiſenoxyd und bilden daher mit dem Weinſtein ein gelbliches, eiſenhaltiges Antimonſalz, welches durch wiederholtes Umkryſtalliſiren gereinigt werden muſs. Das Kochen des Gemenges von Weinſtein und Antimonoxyd mit einer groſsen Menge Waſſers iſt unnütz und macht die Arbeit umſtändlich; die freie Säure des Weinſteins ſättigt ſich am ſchnellſten mit dem Antimonoxyd, wenn das Gemenge nur mit einer kleinen Menge Waſſers zu einer breiartigen Maſſe angerührt und dieſe, unter fleiſsigem Umrühren, 1 oder 2 Stunden lang bei einer zuletzt bis zum Siedpunkte des Waſſers geſteigerten Temperatur digerirt wird. Die Maſſe kann zuletzt bei gelinder Wärme bis zur Trockne abgedampft und dann mit kochendem Waſſer ausgelaugt werden, wodurch die Trennung des gebildeten Brechweinſteins von den unauflöslichen Theilen des unreinen Antimonoxyds ſehr erleichtert wird. Sollte die filtrirte Lauge nicht kryſtalliſirbar ſeyn, ſo muſs ſie bis zum Kryſtalliſationspunkte verdunſtet werden.

Auch mit Algarothpulver (ſ. S. 339) erhält man, wie zuerſt *Bucholz* und nachher *Henry* (ſ. *Journal de chim. medic.* 1825 *Dec.* und 1826 *Juni.*) gezeigt haben, einen ſehr reinen Brechweinſtein, wenn man 1 Th. deſſelben mit $1\frac{1}{3}$ Th. gepulvertem Weinſtein vermengt, und das Gemenge auf die oben angezeigte Art mit Waſſer erſt digerirend und dann kochend behandelt, und hierauf die ſiedendheiſs filtrirte Auflöſung zur Kryſtalliſation befördert. — Die franzöſiſche Pharmacopöe läſst das zur Bereitung des Brechweinſteins beſtimmte Antimonoxyd aus dem ſchwefelſauren Antimonoxyd (welches erhalten wird, wenn 2 Th. gepulvertes Antimon mit 3 Th. concentrirter Schwefelſäure ſo lange erhitzt werden, bis eine weiſsgraue Maſſe entſtanden iſt) durch Ausſüſsen deſſelben mit

Waſſer darſtellen. Das getrocknete Oxyd wird mit ſeinem gleichen Gewichte Weinſtein und eben ſo viel Waſſer digerirt, und die Maſſe auf die oben angegebene Art behandelt, wodurch ſehr reine Brechweinſteinkryſtalle erhalten werden. — Arbeitet man ſehr im Groſsen, ſo kann man den Weinſtein und das Antimonoxyd in einem blanken kupfernen Keſſel auf einander wirken laſſen und die Auflöſung des gebildeten Brechweinſteins in demſelben Keſſel zur Kryſtalliſation abdampfen.

16 Theile Weinſtein liefern, auf die eine oder andere Art mit Antimonoxyd geſättigt, 19 bis 20 Th. kryſtalliſirten Brechweinſtein, und zuletzt eine Mutterlauge, welche eine nicht kryſtalliſirbare Verbindung von Antimonoxyd, Kali und Weinſteinſäure, in noch nicht ausgemittelten Verhältniſſen, und weinſteinſauren Kalk enthält. Letzterer giebt zuweilen der Mutterlauge, wenn er anfängt ſich auszuſcheiden, eine gallertartige Form, welche jedoch beim Umrühren der Maſſe wieder verſchwindet, während der weinſteinſaure Kalk ſich in federartigen Kryſtallen ausſcheidet.

Leſenswerthe Aufſätze über die Bereitung des Brechweinſteins finden ſich in *Geiger's* Magazin Bd. 7. S. 256, Bd. 9. S. 163 u. Bd. 15. S. 242, ſo wie auch in *Brandes*, *Buchner's* und *Trommsdorff's* Zeitſchriften.

Erklärung. Obgleich das Antimonoxyd mehr von ſaurer als von baſiſcher Natur iſt, und wegen dieſer Eigenſchaft aus ſeiner Verbindung mit den meiſten Säuren durch Waſſer ausgeſchieden wird, ſo bildet es doch mit dem Weinſtein ein Salz, welches vom Waſſer nicht zerſetzt wird. Dieſer Umſtand rührt davon her, daſs es, wie ſo manche andere Oxyde, mit der Weinſteinſäure eine im Waſſer ohne Zerſetzung auflösliche eigenthümliche Doppelſäure bildet, welche die Baſen neutraliſirt, ohne davon zerſetzt zu werden. Reines Antimonoxyd wird daher von dem Weinſtein ganz, ſchwefelantimonhaltiges Oxyd aber, wie z. B. *Crocus* oder Spieſsglanzglas, nur partiell aufgelöſt, ſo daſs das Schwefelantimon im höchſt fein zertheilten Zuſtande als Kermes zurückbleibt. — Wird Algarothpulver oder baſiſches ſchwefelſaures Antimonoxyd mit Weinſtein behandelt, ſo tritt das noch im erſtern enthaltene Chlor oder die noch im letztern befindliche Schwefelſäure theils an den Kalk, theils an einen Theil Kali des Weinſteins, während das Antimonoxyd ſich mit der Weinſteinſäure zu Antimonweinſteinſäure verbindet, welche mit dem Kali des Weinſteins verbunden bleibt und damit eine leicht kryſtalliſirbare Verbindung, den Brechweinſtein, conſtituirt.

Eigenſchaften. Der Brechweinſtein kryſtalliſirt, wenn er frei von Eiſenoxyd iſt, in farbloſen

durchſichtigen, glänzenden Kryſtallen (deren Kernform das rhombiſche Octaëder iſt), welche an der Luft ihr Kryſtallwaſſer verlieren, wobei ſie weiſs und mürbe werden, ohne zu zerfallen. In der Glühhitze giebt der Brechweinſtein Waſſer und Dämpfe von brenzlicher Weinſteinſäure aus, und verwandelt ſich endlich in eine ſchwarze, höchſt pyrophoriſche Maſſe, welche aus Antimonkalium und Kohle beſteht. Er ſchmeckt eigenthümlich, ſchwach ſüſslich, hintennach eckelhaft metalliſch, und wirkt, in geringen Doſen von 1 bis 3 Gran, brechenerregend, in gröſseren Gaben aber tödtlich. Er löſt ſich in 15 Theilen kalten und in 2 Theilen kochenden deſtillirten Waſſers auf. Die Auflöſung röthet das Lackmuspapier und wird von Hydrothionwaſſer braunroth gefärbt; Hydrothiongas fällt aus ihr Kermes von lebhafter Farbe. Salpeterſäure, Schwefelſäure und Salzſäure, ſo wie auch Gerbeſäure und Chinaaufguſs fällen aus der Auflöſung des Brechweinſteins baſiſche Antimonſalze. Auch Salze mit alkaliſcherdiger und erzmetalliſcher Baſis ſchlagen dieſelbe nieder und bilden, durch doppelte Zerlegung des aufgelöſten Brechweinſteins, Verbindungen, welche, wie wie dieſer, aus einer Baſis und Antimonweinſteinſäure zuſammengeſetzt ſind. Der Brechweinſtein iſt von *Thenard*, *Philips*, *Drapiez*, *Wallquiſt* und *Goebel* analiſirt worden; er beſteht nach der Analyſe von *Wallquiſt*, die man für die genaueſte hält, in 100 aus 38,61 Weinſteinſäure, 42,99 Antimonoxyd, 13,26 Kali und 5,14 Waſſer, und wird hiernach betrachtet als eine Verbindung von

1 Atom (47,2 Gew. Th.) Kali,
2 — ($2 \times 66 = 132$ Gew. Th.) Weinſteinſäure,
2 — ($2 \times 76{,}5 = 153$ Gew. Th.) Antimonoxyd,
2 — ($2 \times 9 = 18$ Gew.) Waſſer,

die durch die Formel $KO + \not{S}bO^3 + 2\,\bar{T} + 2HO$ (oder nach *Berzelius* $\dot{K}\,\dddot{S}b\,\bar{T}^2 + 2\,Aq.$) dargeſtellt werden kann.

Prüfung. Der Brechweinſtein muſs ganz farblos ſeyn und ſich bei gewöhnlicher Temperatur in 15 Theilen deſtillirten Waſſers vollſtändig auflöſen; bleibt ein Rückſtand, ſo enthält er entweder freien Weinſtein oder weinſteinſauren Kalk. Seine Auflöſung in Waſſer, oder beſſer, in deſtillirtem Eſſig darf von Eiſencyankalium nicht blau gefärbt oder gefällt werden; geſchieht dieſes, ſo iſt es mit Eiſenoxyd verunreinigt. 10 Gran Brechweinſtein in deſtillirtem Eſſig auf-

gelöſt und die Auflöſung mit Hydrothionſäure gefällt, müſſen wenigſtens 5 Gran Kermes liefern, oder 10 Gran des in deſtillirtem Eſſig aufgelöſten Brechweinſteins müſſen wenigſtens 4 Unzen Hydrothionwaſſer, d. h. Waſſer, welches auf die oben S. 253 beſchriebene Art bei mittlerer Temperatur und mittlerem Barometerſtand mit ſeinem *gleichen* Volumen Hydrothionſäuregas geſchwängert worden, ganz entſchwefeln, ſo daſs aller Geruch deſſelben verſchwindet.

Anwendung. Der Brechweinſtein wird innerlich als Brechmittel angewendet. Er darf nicht mit Pflanzenſäften oder mit Abkochungen von Hölzern, Wurzeln oder Rinden vermiſcht gegeben werden, denn letztere zerſetzen ihn und vernichten ſeine brechenerregende Kraft. Aus dieſem Grunde empfahl ſchon *Berthollet*, in denen Fällen, in welchen eine zu groſse Menge Brechweinſtein genommen worden, Chinadekokt zu reichen, um den nachtheiligen Folgen entgegen zu wirken. — Eine Auflöſung von 24 Gran Brechweinſtein in 12 Unzen Malagawein bildet den *Antimonwein* (*Vinum ſtibiatum ſ. antimoniatum*), ſonſt *Vinum antimonii Huxhami* oder *Aqua benedicta Rulandi* genannt.

Citronenſaures Kali (*Kali citricum ſ. citratum*) iſt ein zerflieſsliches Salz, welches nur ſelten noch als Arzneimittel gebraucht wird. Man wendet zu ſeiner Bereitung, wenn es zum mediciniſchen Gebrauche beſtimmt iſt, nicht die reine Citronenſäure, ſondern den Citronenſaft an. Dieſer wird, am beſten in ſeinem mit Eiweiſs geklärten Zuſtande, mit halbkohlenſaurem Kali neutraliſirt und die neutrale Flüſſigkeit in einer Porzellanſchale zur Trockne abgedampft, wobei zuletzt nur ſehr gelinde Wärme angewendet werden darf. Man kann das trockne Salz noch einmal im Waſſer auflöſen, die Auflöſung mit etwas Kohlenpulver digeriren, dann filtriren und wieder zur Trockne abdunſten, wodurch eine gelbliche Salzmaſſe gewonnen wird, welche aus citronenſaurem und äpfelſaurem Kali, vermengt mit den extraktiven, ſchleimigen und zuckerigen Theilen des Citronenſaftes, beſteht. Da dieſes Salz ſehr zerflieſslich iſt, ſo muſs es noch warm in ein trocknes Glas getragen und darin vor dem Zutritte der feuchten Luft geſchützt aufbewahrt werden.

Aepfelſaures Kali, neutrales, iſt nicht officinell. Das *ſaure äpfelſaure Kali* ($KO + 2\overline{M}$) iſt ein leicht kryſtalliſirbares, luftbeſtändiges, dem Weinſtein analoges Salz, welches wohl verdiente, in den Arzneiſchatz aufgenommen und in gewiſſen Fällen ſtatt des Weinſteins angewendet zu werden. Es könnte am einfachſten durch *partielle* Sättigung des durch Kochen mit Kohlenpulver und Eiweiſs geklärten, dann bis zur Syrupsdicke abgedampften und hierauf durch Behandlung mit Alkohol von Schleim befreiten Saftes der Vogel- oder Berberisbeeren mit halbkohlenſaurem Kali dargeſtellt und durch Umkryſtalliſiren gereinigt werden.

Ameiſenſaures, bernſteinſaures, benzoeſaures, gallusſaures, gerbeſaures, chinaſaures, mohnſaures, talg- und ölſaures Kali gehören zu den nicht officinellen Salzen.

Gallertsaures Kali. Ueber die Bereitung desselben s. Anwendung der Gallertsäure S. 491.

Guajaksaures Kali, *Guajakseife* (*Sapo guajacinus*) genannt, wird erhalten, wenn man 1 Th. Kalihydrat in 6 Th. destillirten Wassers auflöst, die Auflösung in einer Porzellanschale fast bis zum Sieden erhitzt, und in dieselbe unter fortgesetztem Umrühren so lange gepulvertes Guajakharz in kleinen Portionen trägt, bis der letzte Antheil unaufgelöst bleibt, worauf die Flüssigkeit colirt und bei gelinder Wärme zur Consistenz der Pillenmasse abgedampft wird. Das Resultat ist eine grünlich dunkelbraune, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Masse von einem scharfen, alkalischen und kratzenden Geschmack und Geruch nach Guajak. 1 Th. Kalihydrat ($KO + HO$) nimmt nahe 4 Th. Guajakharz auf.

II. Sauerstoffsäuren und Natron.

1) Salpetersaures Natron. *Natrum nitricum.*

Synonyme. Rhomboidalsalpeter, kubischer Salpeter (*Nitrum cubicum*). *Nitras natricus.*

Vorkommen und *Darstellung.* Dieses Salz kommt, nach *Bowles*, in Spanien und, nach *Mariano de Rivero*, in unerschöpflicher Menge in der öden Landschaft *Atacama* in Peru vor. Es wird (künstlich) erhalten, wenn man Salpetersäure mit ätzendem oder kohlensaurem Natron genau neutralisirt, oder eine Auflösung von salpetersaurem Kalk mit halbkohlensaurem oder schwefelsaurem Natron niederschlägt und die filtrirte neutrale Flüssigkeit anfangs bei gelinder Hitze und zuletzt an warmer Luft verdunsten läfst, wobei das Salz nach und nach theils rein krystallisirt, theils an den Seitenwänden des Gefäfses eine Salzrinde bildet, welche bald so sehr zunimmt, dafs sie den Rand des Gefäfses erreicht, wo dann die noch nicht erstarrte oder krystallisirte Lauge capillarisch aufgezogen wird und aus dem Gefäfse ausfliefst, was jedoch durch Bestreichen der Seitenwand und des Randes mit Fett verhindert werden kann. Es krystallisirt in Rhomboëdern, welche, nach *Marx*, die Lichtstrahlen doppelt brechen, nach *Longchamp* wasserfrei sind und sich in ungefähr 3 Th. kaltem und weit weniger hochendem Wasser auflösen (?). Es wird an der Luft leicht feucht, schmeckt kühlend scharf, und verhält sich im Feuer und gegen brennbare Stoffe wie der Salpeter, unterscheidet sich von diesem aber darin, dafs es beim Verpuffen mit Kohle und andern

brennbaren Subſtanzen eine ſchöne pomeranzengelbe Flamme bildet. Es iſt $NaO + NO^5$ (oder $\dot{Na}\dddot{N}$) $= 85{,}3$.

Anwendung. Das ſalpeterſaure Natron wird zuweilen noch als Arzneimittel gebraucht. Man wendet es in der Feuerwerkskunſt und da, wo es ſich natürlich findet, zur Darſtellung der Salpeterſäure u. ſ. w. an. Das zum medicinischen Gebrauche beſtimmte Salz muſs völlig neutral ſeyn und ſich wie der reine Salpeter (ſ. Prüfung S. 535) verhalten.

2) Kohlenſaures Natron.

Das Natron verhält ſich gegen die Kohlenſäure wie das Kali, d. h. es verbindet ſich mit derſelben ebenfalls in 3 verſchiedenen Verhältniſſen, und bildet mit ihr 2 baſiſche Salze und ein neutrales Salz, nämlich *halbkohlenſaures*, *dreiviertelkohlenſaures* und *neutrales* oder *einfachkohlenſaures Natron*, wovon nur das erſte und das dritte officinell ſind.

a) Halbkohlenſaures Natron. *Natrum ſubcarbonicum.*

Synonyme. Kohlenſäuerliches Natron (*Subcarbonas natricus*), baſiſch-kohlenſaures Natron, Mineralalkali (*Alkali minerale aëratum*), Sodaſalz (*Sal Sodae*).

Vorkommen. Das kohlenſäuerliche Natron kommt in mehreren Seen in Aegypten, Ungarn, Amerika, Oſtindien, Perſien und China vor, woraus es ſich beim freiwilligen Verdunſten des Waſſers als eine feſte Salzmaſſe abſcheidet. Auch findet es ſich in mehreren Mineralwäſſern aufgelöſt, und als Efflorescenz auf der Oberfläche feuchter Mauern und einiger Erdreiche. Am häufigſten gewinnt man es aus einigen Pflanzen, beſonders aus ſolchen, welche zu den Geſchlechtern *Salicornia* und *Salſola* gehören, die man zu dieſem Behuf an den Ufern des Meeres anpflanzt, nach ihrer Reife abmäht, trocknet und hierauf in Gruben verbrennt. Die Aſche dieſer verbrannten Pflanzen, die während des Verbrennens der letztern weich wird und zuſammenbäckt, wird unter dem Namen *Soda* (*Soda cruda*) in den Handel gebracht. Die beſte Soda kommt aus Spanien; ſie iſt unter dem Namen: *ſpaniſche* oder *alikantiſche Soda* (*Soda hispanica, alicantina*) oder *Barilla* bekannt. Sie enthält gegen 25 bis 40 Procent kohlenſäuerliches Natron und außerdem einen Antheil Schwefelnatrium, Schwefelcalcium, ſchwefelſaures Natron, Kochſalz, ſchwefelſaures Kali, kohlenſäuerlichen Kalk, Thonerde, Kieſelerde, Eiſenoxyd und Kohle. Auch die Meeralgen, Fucus- und Ulvenarten verbrennt man in Frankreich und Holland zu Aſche und bringt dieſe unter dem Namen *Vareck* oder *Kelp* in den Handel. Sie enthält viel weniger kohlenſäuerliches Natron als die ſpaniſche Soda, wohl aber viel ſchwefelſaures Kali und Natron, Chlorkalium, Chlornatrium und Jodkalium; letzteres allein giebt ihr jetzt noch Werth. Das kohlenſäuerliche Natron wird

aus den verſchiedenen Sodaarten durch wiederholtes Kochen derſelben mit Waſſer ausgezogen und die filtrirte Lauge zur Kryſtalliſation abgedampft; aus der ſo weit concentrirten Lauge ſchieſsen zuerſt, bei mittlerer Temperatur, die fremdartigen Salze an und dann kryſtalliſirt, wenn die Lauge weiter — bis zu 0° oder einigen Graden darunter — abgekühlt wird, halbkohlenſaures Natron in groſsen regelmäſsigen Kryſtallen, welche nach dem Trocknen unter dem Namen: *Sodaſalz* oder *rohes kohlenſaures Natron* in den Handel gebracht werden. — Man bereitet jetzt die Soda auch künſtlich auf die Art, daſs man 9 Th. waſſerfreies ſchwefelſaures Natron mit 9 Th. Kreide oder 7 Th. gebranntem Kalk und 5 Th. gepulverter Holz- oder Steinkohle vermengt und das Gemeng in einem Reverberirofen, bei nach und nach verſtärkter Hitze, ſo lange glüht, bis die Maſſe teigartig zu werden anfängt, wo ſie dann mit einer Krücke recht durchgearbeitet, hierauf in einen Keſſel oder auf den ſteinernen Fuſsboden herausgezogen und, während ſie noch heiſs iſt, in kleine Stücke zerſchlagen wird. Die erkaltete Maſſe iſt grau und ſieht aus wie rohe Soda. Sie beſteht aus kohlenſäuerlichem Natron, Schwefelcalcium und Schwefelnatrium; erſteres wird durch Auslaugen der gepulverten Maſſe mit kaltem Waſſer, worin das Schwefelcalcium faſt unauflölich iſt, abgeſchieden und durch nachheriges Verſieden und Kryſtalliſiren der Lauge in Kryſtallform dargeſtellt. — Ehemals ſtellte man das halbkohlenſaure Natron auch aus dem Kochſalze oder dem Glauberſalze durch Zerſetzung mit Potaſche dar. Jetzt macht man nur im Nothfalle noch von dieſer Methode Gebrauch: Man löſt 6 Theile trocknes Kochſalz in der kleinſten Menge heiſsen Waſſers auf, vermiſcht die Auflöſung mit einer concentrirten Auflöſung von 7 Theilen gereinigter Potaſche, dampft die gemiſchte Flüſſigkeit bis zur Erſcheinung eines Salzhäutchens ab und läſst dieſelbe bis auf ungefähr + 16° bis 20° Celſ. abkühlen, wo alsdann zuerſt Chlorkalium und hierauf, wenn die von dieſem abgegoſſene Flüſſigkeit einer Kälte von einigen Graden unter 0° ausgeſetzt wird, halbkohlenſaures Natron anſchieſst. Die rückſtändige Mutterlauge giebt beim abermaligen Abdampfen und Abkühlen noch mehr Chlorkalium und kohlenſäuerliches Natron. — Will man letzteres aus Glauberſalz darſtellen, ſo nimmt man von dieſem in ſeinem kryſtalliſirten Zuſtande 16 Theile und gereinigte Potaſche 7 Theile, löſt beide Salze zuſammen in der kleinſten Quantität kochenden Waſſers auf und läſst die Auflöſung abkühlen; es kryſtalliſirt dann ſogleich und auch nachher, wenn die Flüſſigkeit durch Abdampfen eingeengt worden iſt, ſchwefelſaures Kali und zuletzt, in der Kälte, kohlenſäuerliches Natron, welches durch Umkryſtalliſiren gereinigt wird. Der Vorgang in dieſem Prozeſſe wird durch die Formeln $2\,NaCl + (2\,KO + CO^4) = 2\,KCl + (2\,NaO + CO^4)$, und $2\,(NaO + SO^3) + (2\,KO + CO^4) = 2\,(KO + SO^3) + (2\,NaO + CO^4)$ erläutert. Im Prozeſſe der Bildung des kohlenſäuerlichen Natrons durch Behandlung des ſchwefelſauren Natrons (Glauberſalzes) mit Kohle und Kalk in hoher Temperatur oxydirt ſich die Kohle auf Koſten des Sauerſtoffs der Schwefelſäure zu Kohlenſäure, welche ſich mit dem Natron verbindet, während der Schwe-

fel von dem Calcium des Kalks angezogen wird und damit Schwefelcalcium bildet. Es ift noch nicht entfchieden, ob diefe von *Berzelius* gegebene Erklärung die richtige fey, denn man kann auch annehmen, dafs das fchwefelfaure Natron durch die Reaction der Kohle in Schwefelnatrium und diefes hierauf durch den Sauerftoff des Kalks und einen Theil der gebildeten Kohlenfäure in kohlenfäuerliches Natron verwandelt werde.

Reinigung. Das jetzt im Handel vorkommende kohlenfäuerliche Natron ift zwar ziemlich rein, doch mufs es, wenn es zum medicinifchen Gebrauche beftimmt ift, von noch anhängenden fremdartigen Salzen möglichft befreit werden, dadurch, dafs man es in feinem gleichen Gewichte kochenden deftillirten Waffers auflöft, die Auflöfung heifs filtrirt und dann in der Kälte kryftallifiren läfst, wo dann reines kohlenfäuerliches Natron anfchiefst, während die fremdartigen Salze in der Mutterlauge aufgelöft bleiben. Die Kryftalle werden mit kaltem deftillirten Waffer fchnell abgefpült, auf Fliefspapier ohne Wärme getrocknet und in gut verfchloffenen Gefäfsen aufbewahrt. Oder man zerftöfst die Kryftalle und fetzt fie an einem fonnigen Ort oder in einem mäfsig warmen Zimmer fo lange der Wärme aus, bis fie ganz in ein vollkommen trocknes Pulver zerfallen find. Diefes bewahrt man unter dem Namen *verwittertes* oder *trocknes kohlenfäuerliches Natron* (*Natrum fubcarbonicum ficcum*) zum medicinifchen Gebrauche auf. — Nach *Doebereiner* erhält man das kohlenfäuerliche Natron chemifch rein, wenn man eine gefättigte und filtrirte Auflöfung des käuflichen Salzes fo lange einer Atmofphäre von Kohlenfäuregas ausfetzt, bis alles Natron in neutrales kohlenfaures Salz verwandelt ift, d. h. bis fich aus der Auflöfung kein klein kryftallinifches Salz mehr abfcheidet. Das ausgefchiedene neutrale Salz wird von der überftehenden Flüffigkeit, welche nur noch eine fehr kleine Menge kohlenfaures Natron und alle die in dem käuflichen Natron vorhanden gewefenen fremdartigen Salze aufgelöft enthält, getrennt, mit kaltem Waffer abgefpült, dann getrocknet und hierauf in einem Silbertiegel bis zum anfangenden Glühen erhitzt, wodurch das Kryftallwaffer und die Hälfte der Kohlenfäure des Salzes ausgetrieben und letzteres in völlig wafferfreies halbkohlenfaures Natron verwandelt wird.

Eigenſchaften. Das reine kohlenſäuerliche Natron kryſtalliſirt, mit 62,76 Procent Kryſtallwaſſer begabt, in waſſerhellen, ſchiefen rhombiſchen Säulen (in hemiprismatiſcher Form), welche an trockner Luft zu einem weiſsen Pulver zerfallen, worin, nach *Gouibourt*, 30,55 Procent Waſſer (nahe $2\frac{1}{2}$ Atom Waſſer auf 1 Atom Salz) enthalten ſind. Die Kryſtalle ſchmelzen bei gelinder Hitze in ihrem Kryſtallwaſſer, löſen ſich in 2 Theilen kalten und 1 Theil kochenden Waſſers auf, ſchmecken kühlend alkaliſch und bräunen das (mit Waſſer befeuchtete) Curcumepapier, reagiren alſo alkaliſch. Sie beſtehen in 100 aus 21,81 Natron, 15,43 Kohlenſäure und 62,76 Kryſtallwaſſer, ſind alſo aus 2 Atomen Natron, 1 Atom Kohlenſäure und 20 Atomen Waſſer zuſammengeſetzt. Die chemiſche Formel für das kryſtalliſirte Salz iſt $2\,NaO + CO^4 + 20\,Aq.$ (nach *Berzelius* $\dot{Na}\ddot{C}\dot{\bar{H}}^{10}$); für das zerfallene Salz iſt dieſelbe $2\,NaO + CO^4 + 5\,Aq.$ (oder $\dot{Na}^2\ddot{C}^2\dot{\bar{H}}^5$). — Das völlig waſſerleere kohlenſäuerliche Natron iſt ein weiſses Pulver, welches ſich beim Uebergieſsen mit wenig Waſſer erwärmt und damit eine ſtarre Salzmaſſe bildet. Es ſchmilzt in hoher Temperatur leichter, als das kohlenſäuerliche Kali, und noch leichter, wenn es mit 1 Atom des letztern vermiſcht worden iſt, wodurch *kohlenſäuerliches Kali-Natron* $= KO + NaO + CO^4$ gebildet wird.

Prüfung. Das halbkohlenſaure Natron kann mit Chlornatrium und ſchwefelſaurem Natron verunreinigt vorkommen. Man entdeckt dieſe Salze auf die beim kohlenſäuerlichen Kali angezeigte Art (ſ. Prüfung deſſelben S. 540—541). Enthält es ſchwefelig- oder unterſchwefeligſaures Natron, ſo entwickelt ſich aus ihm beim Sättigen mit Schwefelſäure ſchwefelige Säure, oder läſst auch zugleich Schwefel fallen. Entwickelung von Hydrothionſäuregas verkündigt das Daſeyn von Schwefelnatrium. — Es wird als Arzneimittel und vorzüglich zur Darſtellung mehrerer Präparate angewendet.

b) **Neutrales kohlenſaures Natron.** *Natrum carbonicum.*

Synonyme. Säuerliches kohlenſaures Natron (*Natrum carbonicum acidulum*), zweifach- oder doppeltkohlenſaures Natron (*Bicarbonas natricus*), vollkommen geſättigtes kohlenſaures Natron (*Natrum carbonicum perfecte ſaturatum*).

Darſtellung. Dieſes von *Valentin Roſe* entdeckte Salz wird ganz auf dieſelbe Weiſe, wie das neutrale kohlenſaure Kali, bereitet. Da es jetzt ſehr häufig in der Medicin und zur Bereitung künſtlicher Mineralwäſſer u. ſ. w. gebraucht wird, ſo ſtellt man es fabrikmäſsig auf die Art dar, daſs man gröblich zerſtoſsenes oder auch verwittertes halbkohlenſaures Natron ſo lange einer Atmoſphäre von Kohlenſäure ausſetzt, bis es mit dieſer ganz geſättigt iſt. *Schäffer* (ſ. *Brandes* Archiv Bd. 25. S. 251) befolgt dieſe Methode im Kleinen und verfährt dabei auf folgende Art: Man füllt einen groſsen Glastrichter mit zerſchlagenen Kryſtallen von kohlenſäuerlichem Natron an, bedeckt denſelben mit einer porzellanenen Abrauchſchale, kehrt ihn um, und leitet nachher, mittelſt einer Gasleitungsröhre, durch die Spitze des Trichters Kohlenſäure (durch Gährung bereitet) in das Salz, nachdem man um den jetzt untern Rand des Trichters etwa 1 Loth Waſſer gegoſſen hat, um das zu ſchnelle Entweichen der Kohlenſäure zu verhindern. In kurzer Zeit bedeckt ſich das Natronſalz mit einer weiſsen Kruſte, während das ausgeſchiedene Kryſtallwaſſer, immer mit halbkohlenſaurem Natron geſchwängert, theils in die Schale abflieſst, theils die Kruſte durchdringt und ſo der Kohlenſäure eine möglichſt groſse Oberfläche darbietet, wodurch das Salz ſehr ſchnell mit dieſer Säure geſättigt wird. — *Kreuzburg* (ſ. *Kaſtner's* Archiv Bd. 16. S. 223) verfährt noch zweckmäſsiger, indem er an der Luft zerfallenes halbkohlenſaures Natron anwendet und durch dieſes ſo lange Kohlenſäure ſtrömen läſst, bis eine Probe des Salzes die Sublimatauflöſung nicht mehr gelb, ſondern weiſs niederſchlägt. Ein gleiches Verfahren befolgt *Berzelius* (ſ. *Poggendorff's* Annalen Bd. 19. S. 434 — 436), nur mit dem Unterſchiede, daſs er 3 Theile des verwitterten halbkohlenſauren Natrons noch mit 1 Theil des nicht verwitterten, ſondern kryſtalliſirten Natronſalzes vermengt und auf dieſes Gemenge das Kohlenſäuregas wirken läſst. Man wendet dazu in Schweden einen beſondern, vom Baron *Gädda* erfundenen, ſehr zweckmäſsigen Apparat an. Derſelbe beſteht aus einem Cylinder von verzinntem Eiſenblech, der unten am Boden mit einer Dille und oben mit einem locker ſchlieſsenden Deckel verſehen iſt. Die Dille dient zur Aufnahme der Gas-

leitungsröhre, und mufs fo eingerichtet feyn, dafs man fie mit einem Kork, durch welchen die Gasleitungsröhre geführt ift, verfchliefsen kann. Der Deckel hat in der Mitte ebenfalls eine Dille, über welche eine leere (ausgedrückte) Blafe feftgebunden wird. Zur Aufnahme des mit Kohlenfäure zu fättigenden Natronfalzes dient eine Anzahl von Sieben, beftehend aus (verzinnten) Eifenringen, über welche Leinewand ausgefpannt ift. Die Siebe werden, nachdem fie mit einer Lage von Natronfalz bedeckt find, in einem Geftelle auf einander gefetzt, und mit demfelben in den Cylinder gebracht, den man hierauf mit feinem Deckel verfchliefst und mit Mehlkleifter luftdicht verkittet. Wenn nun Kohlenfäuregas durch die Oeffnung des untern Bodens in den Apparat geleitet wird, fo fchwillt die Blafe auf und dient dazu, den Arbeiter auf den Gang des Prozeffes anfmerkfam zu machen, der, wenn fie zufammenfällt, allemal eine neue Portion Gas hineintreten laffen mufs, fo lange, bis nichts mehr abforbirt wird. — Das auf trocknem Wege dargeftellte kohlenfaure Natron wird mit feinem gleichen Gewichte deftillirten Waffers 12 Stunden lang in Berührung gefetzt und öfters umgerührt, damit das etwa noch nicht ganz gefättigte Natron und die fremdartigen Salze aufgelöft und entfernt werden, worauf das Salz von der überftehenden Flüffigkeit getrennt und auf Fliefspapier getrocknet wird. Die abgegoffene Lauge kann gelegentlich zur Trockne abgedampft und das rückftändige Salz pharmaceutifch-chemifch benutzt werden.

Ein anderes Verfahren, das kohlenfaure Natron zu bereiten, befteht darin, dafs man das kryftallifirte halbkohlenfaure Natron in feinem gröblich gepulverten Zuftande mit $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ kohlenfaurem Ammoniak vermengt und das Gemenge in einer Reibfchale fo lange reibt, bis es zu einer breiartigen Maffe zerfloffen ift und bis keine Stückchen von Natron - oder Ammoniakfalz mehr zu erkennen find. Man läfst dann das Gemenge über Nacht ftehen, bringt daffelbe am andern Tage auf Fliefspapier und läfst es hierauf an der Sonne oder an warmer Luft austrocknen, wobei fowohl das entkohlenfäuerte, als auch das noch mit Kohlenfäure begabte Ammoniak entweicht, während das gebildete kohlenfaure Natron als eine weifse pulverige Maffe zurückbleibt. Wir haben noch nicht

Gelegenheit gehabt, dieſes von *Schäffer* angegebene Verfahren zu prüfen, und wir wiſſen daher nicht, ob es ein ganz reines Reſultat gewähre. — 7 Th. kryſtalliſirtes kohlenſäuerliches Natron liefern faſt 4 Th. neutrales Salz.

Erklärung. Das halbkohlenſaure Natron verhält ſich gegen die Kohlenſäure, wie das halbkohlenſaure Kali; es wird nämlich von derſelben, wenn es in Waſſer aufgelöſt oder mit Kryſtallwaſſer verbunden iſt, neutraliſirt. — Kommt es mit kohlenſaurem Ammoniak in Berührung, ſo entzieht es dieſem die zu ſeiner Sättigung erforderliche Menge Kohlenſäure und verwandelt ſich dadurch in neutrales kohlenſaures Natron, während das Ammoniak wegen ſeiner Tendenz, die Gasform anzunehmen, entweicht.

Eigenſchaften. Das neutrale kohlenſaure Natron kryſtalliſirt in kleinen 4ſeitigen Tafeln, welche gewöhnlich zuſammenhängen und eine weiſse Salzrinde bilden. Es iſt luftbeſtändig, entläſst aber in hoher Temperatur die Hälfte ſeiner Säure und ſein Kryſtallwaſſer, wodurch es in halbkohlenſaures Natron verwandelt wird. Es ſchmeckt mild ſalzig und reagirt nicht auf Curcumepapier, wohl aber auf Fernambuk- und geröthetes Lackmuspapier alkaliſch (weil die Säuren dieſer Pigmente das Natron anziehen und die Kohlenſäure in Freiheit ſetzen). Es iſt in 13 Theilen kalten Waſſers löslich, kann daher von leichter löslichen Salzen durch Behandlung mit kleinen Mengen Waſſers befreit werden. Von kochendem Waſſer wird es leichter, aber mit Entwickelung von Kohlenſäuregas aufgelöſt und dabei in dreiviertelkohlenſaures Natron, welches auch natürlich und im Handel unter dem Namen *Trona-Salz* vorkommt, verwandelt. In ſeinen übrigen Eigenſchaften verhält es ſich wie das neutrale kohlenſaure Kali und iſt auch wie dieſes zuſammengeſetzt, d. h. es beſteht aus 1 Atom Natron, 1 Atom Kohlenſäure und 1 Atom Waſſer, hat alſo die chemiſche Formel $NaO + CO^4 + HO$ oder $NaCHO^6$ (nach *Berzelius* $Na\ddot{C}^2\dot{H}$) und die Zahl 84,3.

Prüfung. Das kohlenſaure Natron muſs ganz farb- und geruchlos ſeyn und darf an der Luft weder verwittern, noch feucht werden. Fordert es zu ſeiner Auflöſung weniger als 13 Theile kaltes Waſſer und reagirt die Auflöſung auf Curcumepapier alkaliſch, ſo enthält es halb- oder dreiviertelkohlenſaures Natron. Es muſs beim Erhitzen bis zum anfangenden Glühen einen Gewichtsverluſt von 36,8 Procent erleiden, d. h. 100 Gran Salz müſſen in hoher Temperatur

26,10 Gran Kohlenſäure und 10,70 Gran Waſſer ausgeben und dadurch in 63,20 Gran halbkohlenſaures Natron verwandelt werden: 100 Gran des reinen kohlenſauren Natrons ſättigen 89 Gran kryſtalliſirte Weinſteinſäure und geben dabei 94 bis 100 Cubikzoll Kohlenſäuregas aus. Die mit Salpeterſäure neutraliſirte Auflöſung des Salzes in Waſſer darf weder von Silberſolution noch von ſalpeterſaurer Barytauflöſung getrübt oder gefällt werden.

Anwendung. Man wendet das neutrale kohlenſaure Natron ſehr häufig als Arzneimittel und zur Bereitung künſtlicher kohlenſaurer Mineralwäſſer an. — Das ſogenannte *Sodawaſſer* der Engländer oder das *künſtliche Selterwaſſer* wird auf die Art bereitet, daſs man 90 Gran neutrales kohlenſaures Natron in 48 Unzen Brunnenwaſſer auflöſt, die Auflöſung in eine ſtarke Flaſche von ſolcher Capacität gieſst, daſs ſie davon ganz angefüllt wird, und dann ſo viel reine *geruchloſe* Salzſäure zuſetzt, als zur Sättigung von 82 Gran des aufgelöſten Salzes erforderlich iſt, worauf die Flaſche augenblicklich luftdicht verkorkt, umgeſchüttelt und an einem kühlen Orte aufbewahrt wird. — *Döbereiner's Champagner-Pulver* für leichte Forſter- und Moſelweine beſteht aus $NaCHO^{o} + 2\,\overline{T} + 6\,C^{3}H^{o}O^{o}$.

3) Schwefelſaures Natron. *Natrum ſulphuricum.*

Synonyme. Glauberſalz, Wunderſalz (*Sal mirabile Glauberi*), *Sulphas natricus.*

Darſtellung und *Reinigung.* Dieſes von *Glauber* im Jahre 1658 entdeckte Salz findet ſich ſo häufig in der Natur und wird bei verſchiedenen techniſch-chemiſchen Arbeiten, z. B. bei der Darſtellung der Salzſäure (ſ. 240—243), des Salmiaks (ſ. S. 359) u. ſ. w. in ſo groſser Menge als Nebenprodukt gewonnen, daſs man nicht nöthig hat, es direkt aus ſeinen Beſtandtheilen zuſammenzuſetzen. In der gröſsten Quantität wird es jetzt auf mehreren Salinen theils aus dem Salzſteine der Siedepfannen, theils aus der Mutterlauge bitterſalzhaltiger Soolen dargeſtellt: Bitterſalz und Kochſalz mit einander vermiſcht und in Waſſer aufgelöſt, zerſetzen ſich nämlich in der Froſtkälte gegenſeitig durch Austauſch ihrer Beſtandtheile ſo, daſs Chlormagnium und ſchwefelſaures Natron gebildet werden; letzteres ſchieſst bei einigen Graden unter 0° in groſsen Kryſtallen an, während erſteres in dem vorhandenen Waſſer aufgelöſt bleibt. In Frankreich bereitet man das Glauberſalz aus Kochſalz und Schwefelſäure, und läſst die dabei gebildet werdende Salzſäure unbenutzt entweichen. In andern Ländern, wie z. B. in Schweden, benutzt man

zur Darſtellung deſſelben die nicht mehr kryſtalliſirbare Mutterlauge des Eiſenvitriols; man vermiſcht dieſe mit einer beſtimmten Menge Kochſalz, verdampft ſie zur Trockne und glühet die trockne Salzmaſſe ſo lange, bis die entſtandenen Chlormetalle verflüchtigt oder durch den Sauerſtoff der Luft zerſetzt ſind, worauf die gebrannte Maſſe mit kochendem Waſſer ausgelaugt und die Lauge zur Kryſtalliſation befördert wird. 6 Theile Kochſalz liefern, bei Behandlung mit 5 Theilen concentrirter Schwefelſäure, oder mit 12 Theilen Bitterſalz oder endlich mit 13 Theilen Eiſenvitriol und nach vollſtändiger Zerſetzung, nahe 7 Theile waſſerleeres oder 16 Theile kryſtalliniſches, d. h. mit Kryſtallwaſſer begabtes Glauberſalz.

Der pharmaceutiſche Chemiker gewinnt das Glauberſalz als Nebenprodukt am häufigſten 1) bei der Ausſcheidung der kohlenſäuerlichen Magneſia aus dem Bitterſalze durch halbhohlenſaures Natron, wo es in dem vorhandenen Waſſer aufgelöſt bleibt, und 2) bei der Darſtellung der Salzſäure aus Kochſalz durch Schwefelſäure, wo es als eine feſte Salzmaſſe in der Retorte zurückbleibt. Jene von der Magneſia abfiltrirte Auflöſung wird, wenn ſie alkaliſch reagirt, mit Schwefelſäure genau neutraliſirt und hierauf zur Kryſtalliſation abgedampft. Der trockne Rückſtand von der Bereitung der Salzſäure wird in einem irdenen Gefäſse in der kleinſten Menge kochenden Waſſers aufgelöſt und die Auflöſung, wenn ſie ſauer reagirt, mit kohlenſäuerlichem Natron geſättigt, dann filtrirt und hierauf an einem kalten Orte der Kryſtalliſation überlaſſen. Letztere wird ſehr begünſtigt, wenn man die abgekühlte Salzauflöſung mit einigen Kryſtallen von Glauberſalz in Berührung ſetzt. Die von den entſtandenen Kryſtallen abgegoſſene Flüſſigkeit enthält noch viel Glauberſalz aufgelöſt, welches durch wiederholtes Verdampfen und Abkühlen derſelben kryſtalliniſch abgeſchieden werden kann. Das ſo gewonnene Salz iſt meiſtens ſo rein, daſs es keiner Läuterung bedarf, wogegen das käufliche Salz öfters mit fremdartigen Salzen und zuweilen auch mit erzmetalliſchen Oxyden verunreinigt vorkommt. Man befreit es von den erſteren durch bloſses Umkryſtalliſiren, von den letztern aber dadurch, daſs man es in ſeinem aufgelöſten Zuſtande mit ſo viel Schwefelcalcium vermiſcht, als zur Fällung der metalliſchen Oxyde erfor-

derlich ist, dann die Auflösung filtrirt und zur Krystallisation befördert. Sollte das Filtrat nach Hydrothionsäure riechen und schwefelig schmecken, was der Fall ist, wenn man zu viel Schwefelcalcium in die Auflösung getragen hat, so füge man zu demselben tropfenweise und unter beständigem Umrühren so lange eine gesättigte Auflösung von Chlorkalk, bis der schwefelige Geruch und Geschmack verschwunden ist, setze dann etwas Kohlenpulver hinzu und filtrire die Flüssigkeit noch einmal durch Druckpapier, worauf alsdann in der Kälte chemischreines Glaubersalz krystallisiren wird.

Erklärung. Die verschiedenen Bereitungsarten des Glaubersalzes werden durch die Formeln $NaCl + SO^3 + HO = HCl + (NaO + SO^3)$. $2 (MgO + SO^3) + (2 NaO + CO^4) = (2 MgO + CO^4) + 2 (NaO + SO^3)$ u. s. w. erklärt.

Eigenschaften. Das Glaubersalz krystallisirt in grofsen, wasserhellen, 4- und 6seitigen, gestreiften, mit 2, 4 oder 6 Flächen zugespitzten Prismen, welche an der Luft leicht und schnell verwittern und zu einem weifsen Pulver zerfallen, wobei sie alles Krystallwasser, welches nahe 56 Procent beträgt, verlieren. Das krystallisirte Salz (*Natrum sulphuricum crystallisatum*) schmilzt bei gelinder Hitze in seinem Krystallwasser und verwandelt sich dabei, wenn man es einige Zeit flüssig erhält und das Wasser langsam abdampfen läfst, in Krystalle, welche viel weniger Krystallwasser enthalten und sich dadurch auszeichnen, dafs sie weder an der Luft verwittern, noch in der Wärme schmelzen. Das zerfallene Salz (*Natrum sulphuricum dilapsum*) schmilzt erst in starker Rothglühhitze, ohne sich dabei zu verflüchtigen oder zersetzt zu werden. Uebergiefst man es mit seinem gleichen Gewicht Wasser, so erstarrt es damit unter Wärmeentwickelung zu einer salzartigen Masse. Das krystallisirte Salz schmeckt kühlend und bitter salzig. Es löst sich unter Erkältung im Wasser auf; nach *Gay-Lussac* nehmen 100 Theile Wasser von 0° Temperatur 12 Theile, von + 18° Cels. 48 Theile, von 25° 100 Theile, von 32° 270 Theile und von 33° 322 Theile krystallisirtes Glaubersalz auf. Wird die bei dieser Temperatur (von 33°) gesättigte Auflösung stärker erhitzt, so vermindert sich das Lösungs-Vermögen des Wassers und es setzt sich aufgelöstes Salz (oft in

Kryſtallen und mit weniger Kryſtallwaſſer begabt) ab, ſo daſs bei $+ 50^\circ$ Celſ. die Flüſſigkeit nur 262 Theilen deſſelben auf 100 Th. Waſſer aufgelöſt enthält. Löſt man es in ſeinem gleichen Gewichte kochenden Waſſers auf und läſst man die Auflöſung in einem Glasgefäſse mit möglichſt glatter Oberfläche *ruhig* ſtehen und abkühlen, ſo kryſtalliſirt das aufgelöſte Salz nicht eher, als bis die Auflöſung mit einem rauhen Körper in Berührung kommt oder bis dieſelbe durch Stoſs in ſchütternde Bewegung verſetzt wird, worauf die Kryſtalliſation plötzlich und faſt „wie durch eine Zauberei“ beginnt. Das zerfallene oder waſſerleere Glauberſalz beſteht aus gleichen Atomen Natron und Schwefelſäure, iſt alſo $NaO + SO^3$ (nach *Berzelius* $\dot{Na}\dddot{S}$) oder $NaSO^4 = 71{,}3$, denn es wird beim Glühen mit Kohlenpulver desoxydirt und in Schwefelnatrium (NaS) verwandelt. Das kryſtalliſirte Glauberſalz enthält 10 Atome Waſſer; es hat daher die chemiſche Formel $NaO + SO^3 + 10\,Aq.$ ($\dot{Na}\dddot{S}\dot{H}^{10}$) $= 161{,}3$.

Prüfung und *Anwendung*. Das Glauberſalz muſs farblos und neutral ſeyn. Enthält es ſchwefelſaure Magneſia oder Alaunerde, ſo wird es in ſeinem aufgelöſten Zuſtande von ätzendem und halbkohlenſaurem Kali gefällt. Metalliſche Verunreinigungen werden durch Hydrothionwaſſer, Eiſencyankalium und Galluſtinktur entdeckt. Das von Salmiakfabrikanten gelieferte Glauberſalz muſs mit Aetzkali oder Platinſolution auf ſchwefelſaures Ammoniak, und mit ſchwefelſaurem Silberoxyd auf Kochſalz geprüft werden. — Es wird in der Medicin als Abführungsmittel angewendet und techniſch zur Bereitung des kohlenſäuerlichen Natrons und des Natronglaſes benutzt. Als Abführungsmittel wirkt es nach *Döbereiner's* Erfahrung am beſten, und ſchon in kleinen Doſen, wenn es mit kohlenſaurem Natron vermiſcht gegeben wird. Derſelbe läſst 323 Gran (= 2 Atome) kryſtalliſ. Glauberſalz mit 84 Gran (= 1 Atom) kohlenſaurem Natron vermiſchen, das Gemiſch in 1 Pfund heiſsen Waſſer auflöſen und dieſe Auflöſung nach und nach warm trinken.

Saures ſchwefelſaures Natron (*Natrum ſulphuricum acidum*) $= NaO + 2\,SO^3$ wird bei der Bereitung der Salzſäure als Nebenprodukt erhalten, wenn man auf 1 Atom Kochſalz 2 Atome concentrirte Schwefelſäure wirken läſst (ſ. S. 240). Auch erhält man es, wenn 7 Th. waſſerfreies Glauberſalz mit 5 Th. concentrirter Schwefelſäure übergoſſen werden und das Gemiſch in einem Porzellangefäſse bei gelindem Feuer ſo lange erhitzt wird, bis es nicht mehr kocht, ſondern ruhig flieſst, wozu aber zuletzt Braunglühhitze erforderlich iſt. Dieſes Salz löſt ſich leicht im Waſſer auf und kryſtalliſirt aus ſeiner kochendheiſs geſättigten Auflöſung in

Prismen. In der Rothglühhitze giebt es *wasserfreie Schwefelsäure* aus und wird in einigen Ländern auf letztere benutzt.

4) Phosphorsaures Natron. *Natrum phosphoricum.*

Synonyme. Phosphorsaures Mineralalkali (*Alcali minerale phosphoratum*), *Perlsalz* (*Sal mirabile perlatum*), *Phosphas natricus.*

Darstellung. Dieses Salz findet sich, gepaart mit phosphorsaurem Ammoniak, im Menschen-Harn. Es wird zum medicinischen (und chemischen) Gebrauche durch Sättigung der Phosphorsäure mit kohlensäuerlichem Natron bereitet. Man wendet dazu aber nicht immer die reine Säure, sondern der Wohlfeilheit wegen und nach *Pearson's* Vorschrift (s. *Crell's* Annal. 1789. Bd. 1. S. 12 ff.) den auf die oben S. 34 beschriebene Art gewonnenen sauren phosphorsauren Kalk an. Man erhitzt die von Gyps befreite Auflösung dieses sauren Salzes in einem zinnernen Kessel und setzt derselben nach und nach und so lange zerriebenes kohlensäuerliches Natron zu, bis das Aufbrausen aufhört und bis die Flüssigkeit alkalisch reagirt (das Curcumepapier bräunt). Man filtrirt dann die salzige Flüssigkeit heiss von dem ausgeschiedenen phosphorsauren Kalk ab, wäscht diesen mit destillirtem Wasser aus und verdampft das sämmtliche Filtrat langsam bis zum Krystallisationspunkt, oder so weit, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, auf ein kaltes Blech gebracht, Krystalle zeigt. Die so weit verdampfte Salzauflösung wird, wenn sie trübe erscheint, noch einmal heiss durch ein mit heissem Wasser genässtes Filter geseiht und in einer flachen Porzellanschale der Krystallisation überlassen. Die rückständige Flüssigkeit wird von den Krystallen abgegossen und, wenn sie neutral ist oder sauer reagirt, mit etwas kohlensäuerlichem Natron versetzt und abermals zum Krystallisiren gebracht, was man so lange wiederholt, als noch Krystalle erhalten werden. Die sämmtlichen Krystalle werden hierauf mit kaltem destillirten Wasser abgespült, auf Fliesspapier getrocknet und in einem gut verschlossenen Gefässe an einem kalten Orte aufbewahrt. 14 Theile krystallisirtes kohlensäuerliches Natron, auf die beschriebene Art mit Phosphorsäure gesättigt, liefern 15 bis 16 Theile kryst. phosphorsau-

res Natron. — Man kann dieſes Salz recht wohlfeil erhalten, wenn man die bis zur ſtarken Syrupsdicke abgedampfte Auflöſung des ſauren phosphorſauren Kalks mit der Hälfte Kochſalz vermengt und das Gemenge in einer Retorte mit angelegter, etwas Waſſer enthaltender, Vorlage ſo lange erhitzt, bis keine Salzſäure mehr entwickelt wird, dann den Rückſtand mit Waſſer auskocht und die bis zur alkaliſchen Reaction mit kohlenſäuerlichem Natron verſetzte, filtrirte Flüſſigkeit zur Kryſtalliſation befördert.

Erklärung. Die Auflöſung des ſauren phosphorſauren Kalks, welche Phosphorſäure, phosphorſauren Kalk und etwas Gyps enthält, wird durch das kohlenſäuerliche Natron zerſetzt, ſo, daſs phosphorſaures Natron gebildet und baſiſch phosphorſaurer Kalk, mit etwas kohlenſaurem Kalk vermengt, niedergeſchlagen wird. Erſteres bleibt mit einem geringen Antheile des durch die Reaction des Natrons auf den Gyps gebildeten ſchwefelſauren Natrons vermengt in dem vorhandenen Waſſer aufgelöſt. Ein kleiner Ueberſchuſs von kohlenſäuerlichem Natron bedingt die leichte Kryſtalliſirbarkeit des phosphorſauren Natrons und begünſtigt die Zerſetzung und Ausſcheidung der mit in die Auflöſung des letztern eingegangenen Kalkſalze. Langſames Verdunſten (und allmähliges Abkühlen) der Auflöſung trägt zur regelmäſsigen Bildung der Kryſtalle bei. Das neutrale phosphorſaure Natron zerfällt beim Kryſtalliſiren in gewöhnliches phosphorſaures Natron, welches anſchieſst und alkaliſch reagirt, und in ſaures Salz, welches aufgelöſt bleibt und daher mit Natron geſättigt werden muſs, wenn es in erſteres verwandelt werden ſoll. — Der ſaure phosphorſaure Kalk verhält ſich gegen Kochſalz wie die Schwefelſäure; die Reſultate der Reaction ſind Salzſäure, phosphorſaures Natron und phosphorſaurer Kalk.

Eigenſchaften. Das phosphorſaure Natron kryſtalliſirt in waſſerklaren, ſchiefen rhombiſchen Säulen mit 4 Flächen zugeſpitzt, die in der Wärme in ihrem Kryſtallwaſſer zerflieſsen und an warmer Luft verwittern, wobei ſie in ein weiſses Pulver zerfallen. Das entwäſſerte Salz ſchmilzt in der Glühhitze zu einer klaren Flüſſigkeit, welche beim Erkalten zu einer weiſsen, milchigen, perlfarbenen Maſſe erſtarrt. Das kryſtalliſirte Salz reagirt alkaliſch, ſchmeckt ſchwach ſalzig, faſt wie Kochſalz, jedoch milder, und wirkt, innerlich genommen, abführend. Es löſt ſich in 4 Theilen kalten und 2 Theilen kochenden Waſſers auf. Es enthält nach *Berzelius* 61,71, nach *Black* aber 64,15 Procent Kryſtallwaſſer und beſteht, im waſſerleeren Zuſtande, aus 2 Atomen Natron und 1 Doppelatom Phosphorſäure:

die chemiſche Formel für das waſſerleere Salz iſt alſo $2NaO + PO^5$ $(Na^2\dddot{P})$, für das kryſtalliſirte Salz aber, nach *Berzelius*, $2NaC + PO^5 + 24$ Aq., nach *Clark*, $2NaO + PO^5 + 25$ Aq (oder $\dot{N}a^2\ddot{P}\dot{H}^{24}$ $(^{25})$). Wird das *geglühte* phosphorſaure Natron in Waſſer aufgelöſt und die Auflöſung zur Kryſtalliſation befördert, ſo erhält man, wie zuerſt *Clark* (ſ. *Poggendorff's* Annalen Bd. 16. S. 509. ff.) beobachtet hat, ein Salz, welches nur 40,72 Procent oder 10 Atome Kryſtallwaſſer enthält und ſich von dem gewöhnlichen phosphorſauren Natron darin unterſcheidet, daſs es völlig luftbeſtändig iſt und Silberauflöſung nicht, wie dieſes, mit gelber, ſondern mit weiſser Farbe niederſchlägt. *Clark* nennt dieſes ſo veränderte (metamorphe) Phosphorſalz: *pyrophosphorſaures Natron* (*Natrum pyrophosphoricum*). Die Urſache dieſer Veränderung des phosphorſauren Natrons durch Glühen kennt man noch nicht (wenn Verbindungen von 1 Atom Phosphor mit 2 und 3 Atomen Sauerſtoff bekannt wären, ſo könnte man annehmen, daſs beim Glühen des Salzes die gewöhnliche Phosphorſäure (PO^5) in PO^2 und PO^3 verwandelt und dadurch ein Doppelſalz, beſtehend aus $(NaO + PO^2) + (NaO + PO^3)$ gebildet werde). Leſenswerthe Bemerkungen von *Stromeyer* und *Berzelius* über dieſen Gegenſtand finden ſich in *Kaſtner's* Archiv f. Chem. und Meteorol. Bd. 1. S. 1 ff., in *Schweigger-Seidel's* Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. Bd. 1. S. 139, und in *Poggendorff's* Annalen Bd. 19. S. 331—335.

Prüfung. Das officinelle, auf naſſem Wege dargeſtellte, phosphorſaure Natron ſoll die oben angegebenen Eigenſchaften beſitzen, ſich leicht in 4 Th. kalten Waſſers auflöſen, nur ſchwach alkaliſch reagiren und mit Säuren nicht brauſen. Die in ſeiner Auflöſung durch ſalpeterſaure Baryt- und Silberauflöſung bewirkten Niederſchläge müſsen in ſehr verdünnter Salpeterſäure auflöslich ſeyn; löſen ſie ſich nicht auf, ſo enthält das Salz ſchwefelſaures Natron und Chlornatrium. Hydrothionwaſſer und Eiſencyankalium dürfen die Auflöſung weder färben noch farbig fällen.

Saures phosphorſaures Natron wird erhalten, wenn das neutrale (alkaliſch-reagirende) Salz mit Phosphorſäure überſättigt und die ſtark concentrirte Auflöſung der Kryſtalliſation überlaſſen wird (ſ. auch Erklärung).

Phosphorſaures Ammoniak-Natron (*ſchmelzbares Harnſalz*, (*Sal eſſentiale urinae fuſibile*, *Sal microcosmicum*, *Na-*

trum ammoniato-phosphoricum) findet sich im Harn der Menschen und wird erhalten, wenn die concentrirte Auflösung des sauren phosphorsauren Natrons mit Ammoniak gesättigt und die Flüssigkeit der Krystallisation überlassen wird. Noch vortheilhafter erhält man es nach *Berzelius*, wenn man 6 bis 7 Theile krystallisirtes phosphorsaures Natron mit 2 Theilen Wasser mengt und schmilzt, dann 1 Theil fein zerriebenen Salmiak darin auflöst, die Flüssigkeit warm durchseiht und an einem kalten Orte krystallisiren läfst, wobei das gebildete Chlornatrium in der Mutterlauge aufgelöst bleibt. Genanntes Doppelsalz ($NaO + H^4NO + PO^5$) bildet tafelartige Krystalle, die an der Luft unter Verlust von Krystallwasser und einem Antheil Ammoniak verwittern und in der Glühhitze mit Aufbrausen und Entwicklung von Ammoniakgas zu einer Glasperle schmelzen. Es diente sonst zur Darstellung des Phosphors und wird jetzt blofs zu Löthrohrversuchen gebraucht.

5) Borsaures Natron. *Natrum boracicum.*

Synonyme. Borax (*Borax raffinata s. veneta*), boraxsaures Natron (*Boras natricus*), Chrysocolla (Goldleim) des *Plinius*.

Gewinnung und *Eigenschaften.* Dieses in mehreren Seen Asiens vorkommende und in seinem rohen Zustande unter dem Namen *Tinkal* oder *Pounxa* bekannte Salz wird in eigenen Anstalten (*Boraxraffinerien*) durch Behandlung seiner Auflösung mit wenig Kalk und Chlorcalcium (wodurch eine mit ihm vermischte seifenartige Verbindung von Natron mit einem fettigen Stoffe zersetzt wird) gereinigt, und durch nachheriges Verdampfen und langsames Abkühlen der filtrirten Auflösung in rein krystallinischer Form dargestellt. Das gereinigte Salz führt den Namen *raffinirter*, oder, da es ehedem vorzüglich von den Venetianern gereinigt wurde, *venetianischer Borax*. Jetzt wird dasselbe auch in Frankreich durch Sättigung der in Italien vorkommenden Borsäure mit Natron dargestellt. — Es krystallisirt in grofsen, farblos durchsichtigen, schiefen rhombischen und unregelmäfsig 6- und 8seitigen Säulen mit 2 und 4 Flächen zugeschärft, kommt aber gewöhnlich nur in unregelmäfsigen, auf der Oberfläche zuweilen bestäubten, Bruchstücken vor. Es verwittert schwach und langsam in trockner Luft, leuchtet im Dunkeln wie der Zucker, wenn ganze Stücken an einander gerieben werden, zergeht in der Hitze in seinem Krystallwasser, bläht sich dabei auf und verwandelt sich in eine lockere schwammige Masse, welche unter dem Na-

men *gebrannter Borax* (*Borax uſta*) bekannt iſt. Wird dieſe noch ſtärker erhitzt, ſo ſchmilzt ſie zu einem durchſichtigen, farbloſen Glaſe (*Boraxglas*), welches an der Luft undurchſichtig wird. Der kryſtalliſirte Borax ſchmeckt ſüſslich alkaliſch, reagirt auch ſchwach alkaliſch, und löſt ſich in 12 Theilen kalten und 2 Theilen kochenden Waſſers auf. Er beſteht aus 1 Atom Natron, 1 Atom Borſäure und 10 Atomen Waſſer; ſein Atomengewicht iſt daher 189,3 und ſeine chemiſche Formel $NaO + BO^6 + 10 Aq.$ (nach *Berzelius* $\dot{Na}\,\dddot{B}\,\overline{H}^{10}$). Aus einer heiſs bereiteten Auflöſung von 1,216 ſpec. Gewicht kryſtalliſirt bei + 80° bis 60° Celſ. octaëdriſcher Borax, welcher nur 5 Atome Waſſer enthält.

Prüfung. Der Borax muſs weiſs, nicht gelblich oder braun gefärbt ſeyn, und die angeführten Eigenſchaften beſitzen. Er ſoll öfters mit Steinſalz und Alaun verfälſcht werden. Dieſer grobe Betrug läſst ſich ſchon durch das äuſsere Anſehen und durch den Geſchmack der verdächtigen Stücke entdecken.

Anwendung. Der Borax wird (im aufgelöſten Zuſtande) innerlich und (im gebrannten Zuſtande) äuſserlich angewendet. Auch benutzt man ihn als Fluſsmittel beim Schmelzen ſchwer ſchmelzbarer Metalle, zum Zuſammenlöthen edler Metalle (die er entgegengeſetzt elektriſch macht und auf der Oberfläche reinigt) und bei Löthrohrverſuchen.

6) Borax-Weinſtein. *Tartarus boraxatus.*

Synonyme. Auflöslicher Weinſteinrahm (*Cremor Tartari ſolubilis.*)

Erfahrung und *Geſchichte.* Die Borſäure und das borſaure Natron haben das Eigenthümliche, daſs ſie ſich mit dem Weinſtein chemiſch verbinden, wenn ſie im aufgelöſten Zuſtande mit demſelben in Berührung kommen, und daſs ſie damit ein im Waſſer leicht auflösliches ſaures Salz bilden. Dieſes Verhalten wurde im J. 1732 von *Le Fevre*, einem Arzte zu Ulm wahrgenommen und von *Lemery* in den *Memoires de l'academie des ſciences à Paris pour l'année* 1732 öffentlich bekannt gemacht. *Le Fevre* ſelbſt führte die von ihm entdeckte Verbindung als Arzneimittel ein und nannte ſie *auflöslichen Weinſteinrahm.* Ueber die chemiſche Conſtitution dieſes Salzes herrſchten verſchiedene Anſichten. *Bucholz* betrachtete daſſelbe als eine Verbindung von borſaurem Kali und ſaurem weinſteinſauren Natron. *Vogel* (ſ. *Schweigger's* Journ. Bd. 18. S. 189) hält es für eine Zuſammenſetzung aus Weinſtein, Borax und einer geringen Menge neutralem weinſteinſauren Kali, und *Soubeiran* (ſ. *Geiger's* Magazin Bd. 8. S. 221) glaubt, daſs die Borſäure mit der Weinſteinſäure eine ſalzartige Säure bilde, und daſs daher

der auflösliche Weinsteinrahm aus neutralem weinsteinsauren Kali und saurem borweinsteinsauren Natron zusammengesetzt sey. Dit letztere Ansicht scheint die richtigste zu seyn.

Darstellung. Man setzt den Boraxweinstein aus 1 Theil Borax und 3 Theilen gereinigtem Weinstein zusammen. Man löst die mit einander vermengten Salze in 10 bis 20 Theilen siedenden destillirten Wassers auf und verdampft die Auflösung in einer Porzellanschale bis zur Consistenz eines dicken Syrups. Die so weit abgedampfte Salzauflösung wird, während sie noch heiss ist, mit 3 bis 6 Theilen siedenden destillirten Wassers vermischt und mehrere Tage lang an einen kühlen Ort gestellt, damit der in dem Weinstein enthaltene, durch den Borax ausgeschiedene, weinsteinsaure Kalk sich absetze. Man filtrirt dann die salzige Flüssigkeit und dampft dieselbe in einer Porzellanschale zur Trockne oder so weit ab, dass sie eine zähe, schwerknetbare Masse bildet, die beim Erkalten schnell erhärtet. Das trockne Salz wird noch warm und möglichst schnell zu Pulver zerrieben und in luftdicht verschlossenen Gläsern an einem trocknen Orte aufbewahrt.

In Frankreich wird der Boraxweinstein aus 1 Th. krystallisirter Borsäure und 4 Th. Weinstein zusammengesetzt und auf die eben beschriebene Art bereitet.

Eigenschaften. Der Boraxweinstein ist nicht krystallisirbar; er bildet eine durchscheinende, gummiartige Masse, welche zerrieben ein weisses Pulver darstellt. Er zieht sehr begierig Feuchtigkeit an und löst sich daher leicht in kaltem und heissem Wasser auf. Die Auflösung schmeckt salzig sauer und reagirt sauer. Seine Bestandtheile sind Kali, Natron, Weinsteinsäure und Borsäure in noch nicht genau erforschten (aber leicht zu berechnenden) Verhältnissen, und in einem noch unbekannten Zustande der Verbindung. *Dulk* (s. dessen *Pharmacopöa borussica* Th. 2. S. 737) betrachtet den Boraxweinstein als zusammengesetzt aus 1 Atom wasserleeren Borax und 2 Atomen wasserfreien Weinstein. Das aus Borsäure und Weinstein zusammengesetzte Salz ist nicht so zerfliesslich, aber noch leichter auflöslich im Wasser, als das vorhergehende.

Der Niederschlag, welcher sich aus der verdünnten Auflösung des Boraxweinsteins nach und nach ausscheidet, ist krystallinisch, weiss oder schwach gelblich, zwischen den Zähnen knirschend, sauer schme-

kend und leicht zerreiblich. Er besteht nach *Martius* (s. *Kastner's* Archiv f. Chem. u. Meteorol. Bd. 1. S. 361 ff.) aus 63,63 Weinstein und 35,80 weinsteinsaurem Kalk, ist also ein Doppelsalz, in welchem das Kalksalz als salzige Base an den Weinstein als salzige Säure gebunden zu seyn scheint. Aus traubensäurehaltigem Weinstein wird sich traubensaurer Kalk, mit Weinstein verbunden, abscheiden.

Prüfung. Der Boraxweinstein muss im völlig trocknen und zerriebenen Zustande ein weisses, leicht feucht werdendes, in seiner gleichen Menge Wassers auflösliches Pulver von saurem Geschmack darstellen, und von metallischen Verunreinigungen völlig frei seyn. Letztere werden durch Hydrothionschwefelammonium angezeigt und durch geeignete Reagentien näher erkannt, z. B. das Zinn durch Goldauflösung, das Kupfer und Eisen durch Eisencyankalium und Gallustinktur.

Kieselsaures Natron wird auf dieselbe Art, wie das kieselsaure Kali dargestellt. Es bildet die Grundlage des Natron- und Glaubersalzglases.

7) Essigsaures Natron. *Natrum aceticum.*

Synonyme. Krystallisirte oder krystallisirbare geblätterte Weinsteinerde (*Terra foliata Tartari crystallisata* s. *crystallisabilis*). *Acetas natricus.*

Darstellung. Dieses im Jahr 1767 von *Friedr. Meyer* entdeckte Salz wird wie das essigsaure Kali (s. S. 557.) dargestellt. Man löst 1 Th. halbkohlensaures Natron in 2 Th. kochenden Wassers auf und setzt zu der Auflösung so lange destillirten oder, noch besser, concentrirten Essig, bis kein Aufbrausen mehr entsteht und die Flüssigkeit neutral ist. Letztere wird sodann filtrirt und in einer Porzellanschale bei gelindem Feuer so weit abgedampft, bis ein auf einen kalten Stein oder eine kalte Metallplatte gebrachter Tropfen der Flüssigkeit Krystalle fallen läst. Man filtrirt hierauf die so weit concentrirte Salzauflösung heiss durch Druckpapier, und läst sie in einer Porzellanschale langsam abkühlen, damit das aufgelöste Salz krystallisire. — Ein kleiner Ueberschuss von kohlensäuerlichem Natron, den mehrere Chemiker nicht blos gestatten, sondern sogar empfehlen, um die Krystallisation des essigsauren Natrons zu befördern, ist unnütz. — Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit, welche noch viel Salz aufgelöst enthält, wird so oft langsam verdunstet und abgekühlt, als noch Krystalle erhalten werden.

Sollte die Salzauflöſung beim Abdampfen farbig werden, was jedoch nur bei Anwendung des deſtillirten Eſſigs der Fall iſt, ſo muſs ſie, vor der Kryſtalliſation, durch Digeriren mit friſch geglühtem Kohlenpulver entfärbt werden. Die ſämmtlichen Kryſtalle werden auf Flieſspapier getrocknet und in einem wohl verſchloſſenen Glaſe aufbewahrt.

Man kann das eſſigſaure Natron auch durch Zerſetzung des eſſigſauren Bleioxyds (Bleizuckers) mit halbkohlenſaurem oder ſchwefelſaurem Natron entſtehen laſſen, indem man eine Auflöſung von 1 Atom (190 oder 19 Gewichtstheilen) Bleizucker mit einer Auflöſung von 1 Atom (143,3 oder $14\frac{1}{3}$ Gewichtstheilen) kryſtalliſirtem halbkohlenſauren Natron oder mit einer Auflöſung von 1 Atom (161,3 oder $16\frac{1}{8}$ Gewichtstheilen) kryſtalliſirtem Glauberſalz vermiſcht, das Gemiſch bis zum Sieden erhitzt, dann die Flüſſigkeit, welche das gebildete eſſigſaure Natron aufgelöſt enthält, von dem entſtandenen kohlenſauren oder ſchwefelſauren Bleioxyd abfiltrirt, das Filtrat auf die oben S. 558 beſchriebene Art durch Behandlung mit Hydrothionſäuregas von allem noch aufgelöſten Bleioxyd befreit, und hierauf durch Verdampfen zur Kryſtalliſation befördert. Dieſe Bereitungsart fordert aber einen kundigen, geübten und gewiſſenhaften Arbeiter, darf alſo nicht unbedingt jedem Laboranten anvertraut werden. — 14 Th. kryſtalliſirtes halbkohlenſaures Natron liefern gegen 13 Th. eſſigſaures Natron in Kryſtallen.

Eigenſchaften. Das eſſigſaure Natron kryſtalliſirt in farbloſen, langen geſtreiften Säulen und Octaëdern, die an trockner Luft langſam zerfallen und dabei 40 Procent am Gewichte verlieren. Es ſchmeckt nicht unangenehm ſcharfſalzig, und löſt ſich in 2,8 bis 2,9 Theilen kalten Waſſers auf. Auch in Weingeiſt iſt es auflöslich und kann daher durch dieſen von andern Salzen, welche darin unauflöslich ſind, wie z. B. von kohlenſäuerlichem und ſchwefelſaurem Natron, befreit werden. Concentrirte Schwefelſäure entwickelt aus ihm eſſigſaure Dämpfe. Es beſteht im kryſtallirten Zuſtande aus 1 Atom Natron, 1 Atom Eſſigſäure und 6 Atomen Waſſer; iſt alſo $NaO + \overline{A} + 6\,Aq$. Das verwitterte Salz iſt waſſerfrei; Das Atomengewicht deſſelben iſt daher 82,3, das des kryſtalliſirten Salzes aber 136,3.

Prüfung. Das essigsaure Natron wird auf seine Reinheit wie das essigsaure Kali (s. S. 559) geprüft. Es unterscheidet sich von letzterm darin, daſs es nicht zerflieſslich ist und weder mit Weinsteinsäure, noch mit Platinauflösung einen Niederschlag giebt.

Oxalsäure, *Aepfelsäure* und *Weinsteinsäure* bilden mit dem *Natron neutrale* und *saure* Salze. Diese und die Verbindungen der übrigen starken Pflanzensäuren mit Natron sind nicht officinell.

Harzsaures Natron z. B. *Jalappen*- oder *Guajakharz-Natron* wird wie das guajaksaure Kali (S. 575) bereitet.

8) Olein- und margarinsaures Natron. Natronseife (*Sapo natrinus*).

Synonyme. Oelseife (*Sapo oleaceus*), medicinische Seife (*Sapo medicatus*).

Geschichte. Wenn man flüssige oder starre Fette, von Pflanzen oder Thieren, mit Aetzkali - oder Aetznatronlauge digerirt oder kocht, so entstehen olein - margarin - und stearinsaure Salze, welche in verschiedenen Verhältnissen mit einander verbunden die verschiedenen Arten von *Seife* (*Sapo*) darstellen, die es giebt. Der Prozeſs der Bildung derselben heiſst *Saponification* (*Saponificatio*) oder *Seifenbildungs-Prozeſs* Die Seife selbst ist nach *Plinius* (s. dessen *Historia natural. Lib.* 18. *C.* 31) eine Erfindung der Gallier, welche sie aus Talg und (mit Kalk geschärfter) Aschenlauge, wahrscheinlich auf die jetzt noch im nördlichen Europa übliche Art, dargestellt haben sollen. Die Bereitung der Seife aus Olivenöl und Natron ist vielleicht eine spätere Erfindung; sie wird aber schon seit vielen Jahrhunderten zu Marseille, Venedig und Alikante sehr im Groſsen ausgeführt. Die erste deutliche Vorschrift zur Bereitung der Oelseife gab *Tachen* (s. dessen *Hippocrates chymic. Venet.* 1660) und nach ihm *Duhamel du Monceau* (s. dessen *Traité des arbres*). *Geoffroy* (s. *Memoires de l'academie des sciences.* 1741. *p.* 15) entdeckte im J. 1741, daſs die flüssigen und weichen Fettarten mit dem Kali nur schmierige oder weiche, mit dem Natron aber stets harte Seifen bilden. Diese Entdeckung erklärte die Function des Kochsalzes, welches der Kaliseife zugesetzt werden muſs, wenn dieselbe hart werden soll, d. h. sie lehrte, daſs die Kaliseife bei Behandlung mit Kochsalz (beim *Aussalzen* der siedenden leimartigen Seifenmasse) in Natronseife verwandelt werde. Der Prozeſs der Seifenbildung wurde zuerst von *Berthollet* und dann von *Chevreul* (s. dessen *Recherches sur les corps gras. Paris* 1823) studirt. Die Forschungen des letztern über diesen Gegenstand sind die gründlichsten, welche die Chemie aufzuweisen hat — und selbst *Berzelius* stellt diese Arbeit *Chevreul's* dar als ein Muster für jüngere Chemiker, welche sich der Erforschung irgend eines weniger bekannten Theiles der Chemie widmen wollen.

Darstellung. Die zum medicinischen Gebrauche bestimmte Oelseife wird aus dem feinsten Olivenöl,

welches unter dem Namen *Provenceröl* bekannt ist, oder auch aus Mandelöl bereitet. Man vermischt 2 Theile desselben in einer Porzellanschale nach und nach und unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel oder Agitakel von buchenem Holze mit 1 Theil frisch bereiteter Aetznatronlauge von 1,33 bis 1,34 spec. Gewicht (d. h. von einer Dichtigkeit, dass 4 Gewichtstheile der Lauge bloss den Raum von 3 Gewichtstheilen Wasser einnehmen), reibt das Gemisch einige Stunden lang anhaltend, setzt es dann an einen mässig warmen Ort und lässt es, unter öfterm Umrühren, 6 bis 8 Tage oder so lange stehen, bis es als eine völlig weisse gleichartige Masse und von der Consistenz einer Salbe erscheint. Die verdickte Masse ist Oelseife; sie wird auf einen mit Fliesspapier ausgelegten, am Boden durchlöcherten hölzernen Kasten ausgegossen, an einem luftigen Orte getrocknet, dann in längliche Tafeln zerschnitten und, nach vollkommener Austrocknung, in einem wohl verschlossenen Glase an einem kühlen Orte aufbewahrt. — Bei dieser von *Geoffroy* angegebenen und von den Herausgebern der preuss. Pharmacopöe vorgeschriebenen Bereitungsart der Oelseife wird zwar das Oel, wenn die Natronlauge das angegebene specifische Gewicht hat und frei von Kohlensäure ist, vollkommen saponificirt, aber das Produkt der Saponification, die Seife, ist nicht chemisch rein, sondern enthält noch einen kleinen Theil freies Natron und etwas Glycerin, wovon sie, nach *Bucholz*, auf folgende Art befreit werden kann: Man löst 4 Th. Seife, nachdem sie geschabt worden, in 3 bis 4 Th. siedenden destillirten Wassers auf, setzt dann zu der Auflösung $\frac{1}{8}$ so viel Kochsalz, als das Gewicht der Seife betrug, lässt dieses mit jener einmal aufwallen, und giesst nun das Ganze schnell in einen mit Wasser genässten leinenen Beutel oder auf ein genässtes leinenes Tuch, wodurch die aus dem Wasser der Seifenauflösung und dem Kochsalze entstandene Salzauflösung, so wie das an diese getretene Glycerin und überschüssige Natron von der Seife getrennt wird. Die auf dem Tuche zurückgebliebene Seife wird durch Auspressen von der noch adhärirenden Salzlauge möglichst befreit und dann so lange mit destillirtem Wasser knetend gewaschen, bis sie anfängt, sich darin aufzulösen, oder bis sie bei wiederholtem Auflösen in ihrem gleichen Ge-

wichte siedenden Wassers mit diesem eine gleichförmige, sich nicht mehr scheidende Mischung bildet, worauf sie in gelinder Wärme ausgetrocknet und als *reine Medicinalseife* aufbewahrt wird.

Schneller geht der Saponificationsprocess von Statten, wenn das aus Oel und Natronlauge bestehende Gemisch in einer Porcellanschale fast bis zum Sieden erhitzt und dabei beständig gerührt wird so lange, bis die Masse von gallertartiger Beschaffenheit ist und eine kleine Probe derselben sich in heissem destillirten Wasser vollständig auflöst. Scheidet sich dabei noch etwas Oel aus, und zeigt die Masse keine alkalische Schärfe mehr, so setzt man derselben noch etwas Natronlauge zu und unterhält die Hitze so lange, bis alles Oel saponificirt ist. Die fertige Seife wird alsdann, während sie noch heiss ist, mit heissem destillirten Wasser, welches mit ein wenig Kochsalz geschärft worden, ausgewaschen und wie die auf kaltem Wege gewonnene Seife behandelt. Auf diese Art bereitete man sonst aus Cacaobutter eine *Cacaoseife* (*Sapo Cacao*), aus dem Ricinusöl eine *Ricinseife*, aus dem Wallrath eine *Wallrathseife* u. s. w. Auf ähnliche Weise bereitet man in Italien, Frankreich und Spanien aus unreinem Olivenöl und ätzender Sodalauge die *venetische* oder *spanische Seife*.

Läſst man 3 Th. Olivenöl und 2 Th. Aetzkalilauge von 1,33 spec. Gew. bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur auf einander wirken, so entsteht *Oel-Kaliseife* von schmieriger Beschaffenheit, die aber durch Kochen mit 1 Th. Kochsalz und eben so viel Wasser in Oel-Natronseife verwandelt wird. Gemenge von austrocknenden und schmierigbleibenden fetten Oelen geben, nach *Colin*, mit Kali die schönsten Kaliseifen.

Die *Talgnatronseife*, welche auch unter dem Namen *Hausseife* (*Sapo domesticus*) bekannt ist, wird im Grossen in den Seifensiedereien auf die Art bereitet, daſs man 1) Talg mit Aetzkalilauge so lange kocht, bis die Masse durchsichtig und gallertartig (wie im Wasser aufgelöster Tischlerleim) erscheint, in welchem Zustande dieselbe *Seifenleim* genannt wird, und bis eine mit einem Spahne herausgenommene Probe einen bandförmigen, zusammenhängenden Streifen bildet, dann 2) der kochenden Masse nach und nach, unter stetem Umrühren, so viel Kochsalz (un-

gefähr 30 Theile desselben auf 100 Theile Talg) zusetzt, daſs eine herausgenommene Probe wie gekochter Gries aussieht, und sich bald daraus eine wässerige Flüssigkeit absondert, worauf die Masse noch 1 Stunde oder so lange gekocht wird, bis auf der Oberfläche der Seife sich groſse, zähe, glänzende Blasen bilden, und eine mit der Rührkelle herausgenommene Probe beim Drücken mit dem Finger nicht mehr anhängt, sondern in kleine Stücke zerspringt und keine Feuchtigkeit mehr von sich giebt. Man läſst dann die Seife abkühlen, trennt sie von der Unterlauge, welche eine wässerige Auflösung von Chlorkalium und Glycerin ist, schöpft sie in einen flachen Kasten mit durchlöchertem Boden, welcher mit grober Leinwand bedeckt ist, und zerschneidet sie endlich nach völligem Erkalten in Tafeln, die dann an einem luftigen Orte getrocknet werden.

Ausführliche Belehrung über das Seifensieden findet man in *Hermbstädt's* Wissenschaft des Seifensiedens u. s. w. 2te Auflage. Berlin 1825, und in *Kögel's* gründlicher Anweisung zum Seifensieden u. s. w. 3te Aufl. Quedlinburg 1806.

Erklärung. Die verschiedenen Fettarten sind, nach den oben S. 496 u. 497 mitgetheilten Erfahrungen, als Gemische salzartiger Verbindungen von Olein-, Margarin- und Stearinsäure mit Glycerin zu betrachten. Werden sie mit einer Auflösung von Aetzkali oder Aetznatron in Berührung gesetzt und damit digerirt oder gekocht, so entlassen die Olein-, Margarin- und Stearinsäure das Glycerin, treten an das Alkali und bilden damit Seife, d. h. ein Gemisch von olein-, margarin- und stearinsaurem Alkali, während das in Freiheit gesetzte Glycerin von dem Wasser der Alkalilösung aufgenommen wird. — Kommt Kaliseife mit Kochsalz in Berührung, so tauschen beide Verbindungen gegenseitig ihre Bestandtheile aus; das Kalium der Kaliseife entzieht dem Kochsalze das Chlor, damit Chlorkalium bildend, und überläſst dafür dem Natrium des Kochsalzes seinen Sauerstoff und die Fettsäuren, wodurch Natronseife gebildet wird, welche sich als eine im salzigen Wasser unauflösliche Verbindung von dem gebildeten und an das Wasser getretenen Chlorkalium abscheidet. — Die Unauflöslichkeit der Seife in Salzwasser macht es möglich, dieselbe durch Waschen mit diesem von adhärirendem Natron und Glycerin zu befreien.

Eigenschaften. Die reine medicinische oder Oel-Natronseife stellt eine weiſse, feste, im frischen Zustande knetbare Masse dar, welche an warmer Luft ihr gebundenes Wasser entläſst und dabei zu einer

durchſcheinenden, hornartigen und ſpröden Maſſe austrocknet. Sie hat einen eigenthümlichen ſchwachen Geruch, welcher weder lieblich noch unangenehm genannt werden kann, und einen gelind alkaliſchen, mandelartigen Geſchmack. Sie löſt ſich in reinem Waſſer und Weingeiſt ohne Rückſtand auf, zerfällt aber, wenn ihre wäſſerige Auflöſung ſehr mit Waſſer verdünnt wird, in Natron oder baſiſches oleinſaures Natron, welches im Waſſer aufgelöſt bleibt, und in ſaures olein- und margarinſaures Natron, welches ſich nach und nach als eine ſeidenartig glänzende Materie ausſcheidet. Eben ſo verhält ſich die Talg-Natronſeife, nur mit dem Unterſchiede, daſs dieſe härter als die Oelſeife iſt; daſs ihre geſättigte geiſtige Auflöſung beim Erkalten zu einer durchſcheinenden gallertartigen Maſſe erſtarrt, und daſs ſie beim Auflöſen in einer groſsen Menge Waſſers ſaures margarin- und ſtearinſaures Natron fallen läſst. Beide Arten von Seife werden von allen Säuren und ſäuerlichen Salzen, ja ſelbſt von der im Waſſer gelöſten (aber nicht von der in der Luft ſchwimmenden) Kohlenſäure zerſetzt, und von allen neutralen Kali- und Natronſalzen aus ihrer Auflöſung im Waſſer unverändert abgeſchieden; nur die neutralen kohlenſauren Alkalien zerſetzen ſie dabei partiell, weil dieſe einen Theil ihrer Kohlenſäure an das mit den Seifenſäuren verbundene Natron (und Kali) entlaſſen. Die Salze der alkaliſchen Erden, der Erden und der Erzmetalloxyde zerſetzen die Seife durch gegenſeitigen Austauſch der Beſtandtheile, nämlich ſo, daſs ſich ihre Säure mit dem Natron der Seife, und ihre Baſis mit den Seifenſäuren zu einer neuen unauflöslichen Erd- oder Metallſeife verbindet. Auf dieſem Verhalten der Seife beruht die Eigenſchaft derſelben, mit harten Brunnen- oder Mineralwäſſern, welche Kalk- oder Magneſiaſalze enthalten, keine klare Auflöſung, ſondern eine trübe Flüſſigkeit und einen flockigen Niederſchlag zu bilden. (Die Seifenſäuren verhalten ſich in dieſer und in vieler anderer Hinſicht wie die Kohlenſäure, Kieſelſäure und Gallertſäure, und werden daher auch aus ihrer Auflöſung und Verbindung mit Kali oder Natron von Kalk und Baryt niedergeſchlagen, weil ſie mit dieſen Baſen unauflösliche Verbindungen bilden.) Die Beſtandtheile der Oel-Natronſeife ſind olein- und margarinſaures Natron und 20 bis 30 Procent Waſſer; die der Talg-Natronſeife ſind vor-

züglich margarin- und ſtearinſaures Natron und ebenfalls Waſſer.

Seifenſpiritus, *durchſichtige Seife* und *Opodeldoc*. Die Auflöſung der gewöhnlichen oder ſpaniſchen Oelſeife in Weingeiſt iſt officinell, und bekannt unter dem Namen *Seifenſpiritus*. Sie wird auf die Art bereitet, daſs man 1 Theil der geſchabten weiſsen ſpaniſchen Seife in einem Kolben mit 3 bis 6 Theilen rectificirtem Weingeiſt und 1 Theil Roſenwaſſer übergieſst und das Ganze unter öftern Umſchütteln ſo lange digerirt, bis die Seiſe aufgelöſt iſt, worauf die Auflöſung filtrirt und aufbewahrt wird. — Wenn man reine, am beſten aus Nierentalg und reiner Aetznatronlauge bereitete Talgſeife heiſs in der kleinſten Menge Weingeiſtes auflöſt, die Auflöſung heiſs filtrirt, das Filtrat in Formen gieſst und an einem mäſsig warmen Orte ſo lange ruhig ſtehen läſst, bis der Weingeiſt abgedampft iſt, ſo erhält man die *durchſichtige Seife*. — Eine Auflöſung von gewöhnlicher Talg- oder Hausſeife in Alkohol bildet die Grundlage des *Seifenbalſams*, welcher zuerſt von England aus unter dem Namen *Opodeldoc* bekannt geworden iſt. Dieſer als äuſserliches Arzneimittel ſo ſehr geſchätzte Balſam wird nach der preuſs. Phormacopöe auf folgende Art bereitet: 3 Unzen trockne weiſse Hausſeife, ebenſoviel trockne weiſse ſpaniſche Seife und 6 Drachmen Kampher werden zuſammen, in einem Glaskolben, bei gelinder Wärme in 40 Unzen rectificirteſtem Weingeiſt aufgelöſt, die Auflöſung wird noch warm filtrirt und dann mit 1 Drachme Thymianöl, 2 Drachmen Rosmarinöl und 6 Drachmen Aetzammoniakflüſſigkeit vermiſcht, worauf man das Gemiſch in gut verſchloſſenen Cylindergläſern (von 2 bis 3 Unzen Capacität) erkalten läſst und in denſelben zum Gebrauche aufbewahrt. Die gemiſchte Flüſſigkeit verdickt ſich beim Erkalten, oder nachher, zu einer halbdurchſichtigen, opaliſirenden, gallertartigen Maſſe, in welcher zuweilen und beſonders dann, wenn zur Bereitung derſelben bloſs Hausſeiſe angewendet worden, kleine Kryſtalle von ſtearinſaurem Natron anſchieſsen, deren Bildung jedoch durch die Oelſeiſe verhindert wird.

Mandelſeife wird aus gleichen Theilen geſchabter Oelſeife und Talgſeife, die man in der Wärme unter beſtändigem Umrühren in ihrem gleichen Gewichte einer rahmartigen, aus bittern Mandeln und Roſenwaſſer gemachten, Mandelmilch auflöſt, ſo daſs eine ſchäumige dicke Maſſe entſteht, welche in Papierkapſeln durch gelinde Wärme ausgetrocknet wird, dargeſtellt.

Jalappenſeife (*Sapo jalappinus*) wird nach der preuſs. Pharmacopöe aus gleichen Theilen trockner mediciniſcher Oel-Natronſeife und Jalappenharz zuſammengeſetzt. Beide Subſtanzen werden nämlich bei gelinder Wärme in der zu ihrer Auflöſung erforderlichen Menge rectificirten Weingeiſtes aufgelöſt und die Auflöſung in einer flachen Schale auf dem Sandbade bis zur Conſiſtenz der Pillenmaſſe abgedunſtet, ſo daſs das Gewicht des Evaporats der Auflöſung von 2 Unzen Seife und 2 Unzen Harz 4½ Unzen beträgt.

Antimonial-oder *Spieſsglanzſeife*. (*Sapo ſtibiatus ſ. antimonialis*). Dieſes von *J. Chr. Jacobi* zu Weimar 1757 er-

fundene Präparat wird nach der Vorschrift von *Bucholz* und der preuss. Pharmacopöe auf folgende Art bereitet: Man rühre in einer rostfreien eisernen Pfanne 1 Theil Goldschwefel, d. h. drittes Schwefelantimon, mit gleich viel Aetzkalilauge (*Liquor Kali caustici*) an, erwärme das Gemenge bis zum Sieden und setze hierauf allmählig, unter beständigem Umrühren mit einem eisernen Spatel, so lange reine Aetzkalilauge in kleinen (anfangs 1 Drachme, zuletzt ½ Drachme oder noch weniger betragenden) Portionen hinzu, bis der Goldschwefel aufgelöst ist. Die entstandene Auflösung verdünne man nach Maßgabe des verdunsteten Wassers mit 4 bis 6 Theilen destillirten Wassers, setze 6 Theile geschabte medicinische Seife hinzu, löse diese durch gehöriges Erwärmen und Umrühren auf, und dampfe hierauf das Gemisch bei gelindem Feuer bis zur Consistenz einer Pillenmasse ab. Sollte sich jetzt noch die Masse roth gefärbt zeigen, so setze man in kleinen Portionen noch so lange Aetzkalilauge zu, bis sie weissgrau ist, und hebe dann die fertige Spiessglanzseife in einer aufs Beste mit doppelter Blase und Papier verbundenen Porzellanbüchse zum Gebrauche auf. — Dieses Präparat ist eine weissgraue Masse, welche Pillenmasse-Consistenz hat und seifenartig, schwefelig und scharf alkalisch schmeckt. Es wird an der Luft nach und nach roth, indem sich Goldschwefel ausscheidet, und löst sich in Wasser und Weingeist vollkommen auf. Die Auflösung der Spiessglanzseife in wässerigem Weingeist ist ebenfalls officinell und bekannt unter dem Namen: *flüssige Spiessglanzseife* (*Liquor Saponis stibiati, Sulphur auratum liquidum, Tinctura Antimonii Jacobi*). Dieselbe soll nach der preuss. Pharmacopöe aus 1 Theil des auf die eben beschriebene Art in der nöthigen Menge Aetzkalilauge aufgelösten Goldschwefels, 3 Theilen medicinischer Seife, 6 Theilen rectificirtesten Weingeistes und 6 Theilen destillirten Wassers zusammengesetzt werden. Das Gemisch wird, unter öfterm Umrühren, einige Stunden lang digerirt, dann durch Fliesspapier filtrirt und hierauf in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Prüfung. Die medicinische Seife muss weiss, trocken, fast geruchlos (nicht ranzig) und leicht löslich in reinem Wasser und Weingeist seyn. Sie darf nicht ätzend, sondern nur mild alkalisch schmecken, und von Hydrothionwasser nicht gefärbt werden. — Die Spiessglanzseife und die Tinktur derselben muss bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoffgas ausgeben und Goldschwefel fallen lassen.

Anwendung. Die medicinische Oel-Natronseife wird innerlich, meistens in Pillenform, gegeben. Zum äusserlichen Gebrauche wendet man die spanische Seife an. — Die *Schönheitsseife* (zum Waschen der Haut junger und bejahrter Damen) wird aus gleichen Theilen geschälten bittern Mandeln, weisser spanischer Seife und Amylon zusammengesetzt. Die Mandeln werden mit Pomeranzenblüthwasser zu einer breiartigen Masse zerrieben, und diese hierauf mit der geschabten Seife und dem Amylon innigst vermengt, so dass eine gleichförmige knet- und bildbare Masse entsteht, welche

man zu kleinen Tafeln formt und dann zwiſchen fein gepulverter florentiniſcher Veilchenwurzel trocknet.

III. Sauerſtoffſäuren und Baria.

1) Salpeterſaure Baria. *Baryta nitrica.*

Synonyme. Salpeterſaurer Baryt, Barytſalpeter. *Nitras baryticus.*

Darſtellung. Man erhält dieſes Salz am ſchnellſten auf die Art, daſs man 1 Th. concentrirte Salpeterſäure mit 6 bis 8 Theilen Waſſer verdünnt, die verdünnte Säure in einer Porzellanſchale faſt bis zum Sieden erhitzt und dann mit kohlenſaurer Baria ſättigt. Man trägt dieſe nur allmählig in die verdünnte Säure, ſo lange bis kein Aufbrauſen mehr erfolgt und die Flüſſigkeit neutral iſt. Letztere wird dann heiſs filtrirt und durch Verdunſten in einer Porcellanſchale und durch nachheriges langſames Abkühlen zur Kryſtalliſation befördert. Oder man ſetzt zu einer filtrirten Auflöſung von Schwefelbaryum im Waſſer, die auf die oben S. 148 und 319 beſchriebene Art bereitet worden, ſo lange mäſsig ſtarke Salpeterſäure, bis kein Schwefelwaſſerſtoffgas mehr entwickelt wird und die Flüſſigkeit neutral iſt oder ſchwach ſauer reagirt, erhitzt hierauf letztere in einem Glaskolben oder einer Porzellanſchale bis zum Sieden nnd befördert dieſelbe, nachdem ſie filtrirt worden, durch Verdunſten zur Kryſtalliſation.

Eigenſchaften. Die ſalpeterſaure Baria kryſtalliſirt in regelmäſsigen Octaëdern, welche luftbeſtändig ſind und beim Erhitzen mit groſser Heftigkeit decrepitiren, wobei ſie ganz zu Pulver zerfallen, ohne einen Gewichtsverluſt zu erleiden. Dieſes Salz beſitzt einen ſcharfſalzigen, bittern Geſchmack und wirkt wahrſcheinlich giftig. Es löſst ſich in 10 bis 12 Theilen kalten und 3 Theilen kochenden Waſſers; in Weingeiſt und Salpeterſäure iſt es unauflöslich; kann daher durch beide Flüſſigkeiten niedergeſchlagen werden. Es beſteht aus gleichen Atomen Säure und Baſis, iſt alſo $BaO + NO^5$ (oder $\dot{Ba}\overset{::}{N}$) $= 130{,}8$.

Anwendung. Dient zur Darſtellung der reinen Baria (ſ. S. 147.) und im aufgelöſten Zuſtande als Reagens auf Schwefelſäure und ſchwefelſaure Salze.

2) Kohlenſaure Baria, *Baria carbonica.*

Synonyme. Kohlenſaurer Baryt (*Baryta carbonica*). *Carbonas baryticus.*

Darſtellung. Dieſes Salz findet ſich, jedoch nur ſelten, im Mineralreiche und wird von den Mineralogen *Witherit* genannt. Man bereitet es Behufs der Darſtellung anderer Barytſalze künſtlich, und zwar am vortheilhafteſten nach der zuerſt von *Hope* (ſ. S. 147. Geſchichte.) angegebenen Methode, welche darin beſteht, daſs man eine filtrirte Auflöſung von Schwefelbaryum im Waſſer (ſ. S. 148, 319 u. 321) mit einer Auflöſung von halbkohlenſaurem Kali, Natron oder Ammoniak vermiſcht ſo lange, als ein weiſser Niederſchlag von kohlenſaurer Baria entſteht, dieſen dann von der überſtehenden Flüſſigkeit, welche das gebildete Schwefelalkalimetall aufgelöſt enthält, befreit und ſo oft mit heiſsem Waſſer auswäſcht, bis dieſes ganz geſchmacklos abläuft, worauf man ihn trocknet und aufbewahrt. Die zuerſt abgegoſſene Flüſſigkeit kann, wenn ſie Schwefelkalium oder Schwefelnatrium enthält, nach gehöriger Sättigung mit Schwefel, zur Bereitung der Schwefelmilch benutzt werden. Oder man löſt das nach *Drieſſen's* Methode bereitete Chlorbarium (ſ. S. 322) in deſtillirtem Waſſer auf und ſetzt ſo lange eine Auflöſung von kohlenſaurem Ammoniak hinzu, als noch ein Niederſchlag entſteht, welcher ſodann ſorgfältig ausgewaſchen, getrocknet und als reine kohlenſaure Baria aufbewahrt wird. Die von dem Niederſchlag abgegoſſene Flüſſigkeit kann zur Trockne abgedampft und das trockne Salz als Salmiak benutzt werden. — Es wird auch kohlenſaure Baria gebildet, wenn man fein zerriebenen Schwerſpath mit kohlenſäuerlichem Kali oder Natron glüht (ſ. S. 321) oder mit einer Auflöſung des letztern kocht. Das Produkt enthält aber immer noch etwas unzerſetzten Schwerſpath und iſt daher unrein.

Erklärung. Das Barium hat eine groſse Neigung, unauflösliche Verbindungen zu bilden. Wird nun eine Auflöſung von Schwefelbarium oder Chlorbarium mit einer Auflöſung von halbkohlenſaurem Kali, Natron oder Ammoniak vermiſcht, ſo zieht das Barium den Sauerſtoff und die Kohlenſäure des Alkaliſalzes an, damit kohlenſaure Baria, eine in Waſſer unauflösliche Verbindung, bildend, und entläſst dafür an das Metall des Alkalis den Schwefel oder das Chlor, wodurch ein im Waſſer leicht lösliches Schwefel- oder Chlormetall gebildet wird.

Eigenſchaften. Die natürliche kohlenſaure Baria kommt in farbloſen, 6 ſeitigen Säulen oder Pyramiden von 4,3 ſpec. Gew. kryſtalliſirt vor. Die künſtlich dargeſtellte Verbindung erſcheint als ein zartes, weiſses Pulver, welches geſchmacklos, feuerbeſtändig und nur in 4300 kalten und 2304 kochenden Waſſers auflöslich iſt. Wird es mit $\frac{1}{20}$ ſeines Gewichts Kohlenpulver vermengt und dann bis zum Weiſsglühen erhitzt, ſo verliert es ſeine Kohlenſäure (weil dieſe durch die Reaction der Kohle in Kohlenoxydgas verwandelt wird) und wird zu Aetzbaryt. Die kohlenſaure Baria beſteht aus 2 Atomen Baria und 1 Atom Kohlenſäure, iſt alſo ein baſiſches (halbkohlenſaures) Salz $= 2\,BaO + CO^4$, deſſen Atomengewicht durch die Zahl $98{,}8 = \frac{2 \times 76{,}8 + 44}{2}$ ausgedrückt werden muſs, wenn daſſelbe ſich auf 1 Atom Baria beziehen ſoll.

Prüfung. Die kohlenſaure Baria muſs völlig weiſs, geruch- und geſckmacklos ſeyn, ſich in verdünnter Salpeter-Salz- und Eſſigſäure, unter Aufbrauſen, vollſtändig auflöſen und damit Flüſſigkeiten bilden, welche vom Hydrothionwaſſer nicht gefärbt, von Schwefelſänre aber weiſs gefällt und dabei ſo vollſtändig zerſetzt werden, daſs die überſtehende abfiltrirte Flüſſigkeit beim Verdampſen keine Spur von einem ſalzigen Rückſtande läſst.

3) Schwefelſaure Baria. *Baryta ſulphurica.*

Synonyme. Schwerſpath (*Spathum ponderoſum*), *Sulphas baryticus.*

Vorkommen, Bildung und *Eigenſchaften.* Dieſe Verbindung kommt ſehr häufig in der Natur (oft mit Metallen, z. B. Antimon und Braunſtein) in mäſsig harten, geſchobenen, 4 ſeitigen Tafeln von 4,00 bis 4,5 ſpec. Gewichte, auch erdig und zuweilen faſerig vor. Sie wird in allen Fällen, wo Schwefelſäure oder ein ſchwefelſaures Salz mit reiner Baria oder (aufgelöſten) Barytſalzen in Berührung kommt, gebildet, und tritt dann als ein weiſses, feines, ſchweres, geruch- und geſchmackloſes Pulver auf. Sie iſt feuerbeſtändig und unauflöslich im Waſſer und in verdünnten Säuren. Sie ſchmilzt in ſtarker Weiſsglühhitze zu einem weiſsen Email, und wird beim Glühen mit Kohlenpulver in Schwefelbaryum verwandelt. Dieſe Verwandlung erfolgt am leichteſten, wenn der mit Kohlenpulver vermengte Schwerſpath durch einen Zu-

ſatz von Kochſalz leicht ſchmelzbar gemacht wird. Der Schwerſpath beſteht aus 1 Atom Baria und 1 Atom Schwefelſäure, iſt alſo $BaO + SO^3$ oder $BaSO^4$ $(Ba\dddot{S}) = 116{,}8$.

Prüfung. Der zu chemiſchen Präparaten beſtimmte Schwerſpath muſs vollkommen weiſs und frei von Quarz und Metalltheilen ſeyn. Er darf von Hydrothionwaſſer nicht gefärbt und von verdünnter Salpeter - oder Salzſäure nicht angegriffen werden.

4) Eſſigſaure Baria. *Baryta acetica.*

Darſtellung und *Eigenſchaften.* Das einfachſte Verfahren, dieſes Salz zu bereiten, beſteht darin, daſs man eine beliebige Menge concentrirten Eſſig (wäſſerige Eſſigſäure) faſt bis zum Sieden erhitzt und dann mit kohlenſaurer Baria ſättigt. Man trägt letztere nach und nach, d. h. in kleinen Portionen in die Säure ſo lange, bis kein Aufbrauſen mehr erfolgt und bis der zuletzt eingetragene Antheil der kohlenſauren Baria nicht mehr aufgelöſt wird. Man filtrirt hierauf die neutrale Flüſſigkeit, verdampft dieſelbe bis zur Syrupsdicke und überläſst ſie an einem warmen Orte der ferneren freiwilligen Verdunſtung, wo dann das Salz nach einigen Tagen in klaren durchſichtigen Prismen kryſtalliſirt. Die Kryſtalliſation kann durch Vermiſchen der concentrirten Auflöſung mit Alkohol beſchleunigt werden. — Die Kryſtalle verwittern an der Luft, ohne dabei ihre Form zu verlieren, ſchmecken unangenehm ſcharf und ſtechend, und löſen ſich leicht im Waſſer, ſchwerer aber im Alkohol auf. Die Beſtandtheile dieſes Salzes ſind 1 Atom Baria, 1 Atom Eſſigſäure und 1 Atom Waſſer $= BaO + \overline{A} + Aq.$ $(\dot{Ba}\overline{A}\dot{\dot{H}})$.

Anwendung. Man wendet die eſſigſaure Baria als Reagens auf Schwefelſäure und ſchwefelſaure Salze bei der Prüfung der Eſſigſäure und der eſſigſäuren Salze an.

IV. Sauerſtoffſäuren und Kalk.

1) Kohlenſaurer Kalk. *Calcia carbonica.*

Synonyme. Milder Kalk. *Calcaria carbonica, Carbonas calcicus.*

Vorkommen und *Bildung.* Der kohlenſaure Kalk kommt in der Natur häufiger als irgend ein ande-

res Salz, und zwar als Kalkſpath, Marmor, Kreide, gemeiner Kalkſtein, Muſchelſchalen, Auſterſchalen u. ſ. w, vor. Zum pharmaceutiſchen, chemiſchen und mediciniſchen Gebrauche wendet man Kreide, weiſsen Marmor, Auſterſchalen und Krebsſteine, auch wohl Eierſchalen an. Die verſchiedene Form der kleinſten Theilchen dieſer Arten von kohlenſaurem Kalk iſt bei der mediciniſchen, nicht aber bei der chemiſchen Anwendung deſſelben zu berückſichtigen. Man befreit ſie von dem ihnen (mechaniſch) ad- und inhärirenden Unreinigkeiten entweder durch Schlemmen mit Waſſer, wie z. B. die Kreide, oder durch Kochen mit Waſſer, wie die Auſter- und Eierſchalen und die Krebsſteine, und verwandelt ſie nach dem Trocknen durch Stoſsen, Reiben u. ſ. w. in unfühlbares Pulver. Künſtlich wird der kohlenſaure Kalk nur zufällig erzeugt und zwar 1) bei der Zerſetzung eines in Waſſer aufgelöſten Kalkſalzes durch kohlenſäuerliches Kali, Natron oder Ammoniak, und 2) bei der Einwirkung der Kohlenſäure und der kohlenſauren Alkalien auf Kalkwaſſer. Der durch Kohlenſäuregas aus Kalkwaſſer niedergeſchlagene kohlenſaure Kalk iſt chemiſch-rein. Will man denſelben von dieſer Beſchaffenheit im Groſsen darſtellen, ſo ſetze man groſse Maſſen von Kalkwaſſer (ſ. S. 152) in groſsen weiten Gefäſsen an einen Ort, wo viel Kohlenſäuregas ſich anſammelt z. B. in einen Keller und rühre daſſelbe alltäglich ein- oder zweimal um, damit die auf der Oberfläche des Waſſers gebildete Salzrinde zu Boden ſinke und das Waſſer fortan dem Einfluſſe der Kohlenſäure ausgeſetzt bleibe. Nach beendigtem Prozeſſe ſammle man den Niederſchlag auf einem leinenen Tuche und trockne ihn; er iſt klein kryſtalliniſch und die Kryſtalle haben die Form des Kalkſpaths; er kann daher unter dem Namen *künſtlicher Kalkſpath* oder *Kalkrahm* (*Cremor Calcis*) aufbewahrt werden.

Eigenſchaften. Der kohlenſaure Kalk erſcheint im fein zertheilten Zuſtande als ein weiſses, geruch- und geſchmackloſes Pulver. Er iſt, nach *Bucholz*, in 16 bis 24 Tauſend Theilen deſtillirten Waſſers, alſo kaum oder nur unbedeutend auflöslich: reichlicher löſt er ſich in kohlenſaurem Waſſer auf, ſcheidet ſich aber wieder aus, wenn die Auflöſung bis zum Sieden erhitzt und die Kohlenſäure entfernt wird. Läſst man

letztere aus der Auflöſung langſam verdunſten, ſo ſetzt ſich der kohlenſaure Kalk in kleinen, durchſichtigen Kryſtallen ab. Wird er in offenem Feuer bis zum Glühen erhitzt, ſo verliert er ſeine Kohlenſäure und wird ätzend. Wird er in einem Schmelztiegel ſtark zuſammengedrückt und dieſer verſchloſſen, ſo läſst er ſeine Kohlenſäure, bei der ſonſt zur Austreibung derſelben erforderlichen Glühhitze, nicht fahren, ſondern erweicht und ſchmilzt zu einer dem carrariſchen Marmor ähnlichen Maſſe zuſammen. Er beſteht aus 2 Atomen Kalk und 1 Atom Kohlenſäure, iſt alſo ein baſiſches Salz, welches durch die chemiſche Formel $2\,CaO + CO^4$ ($\dot{Ca}\ddot{C}$) dargeſtellt wird. Sein Atomengewicht iſt $= 50,5$ ($= \frac{2 + 28,5 + 44}{2}$).

Anmerkung. Der kohlenſaure Kalk wird in Pulverform (als *Conchae praeparatae*, *Lapides Cancrorum praeparati* u. ſ. w.) innerlich gegeben, und pharmaceutiſch - chemiſch zur Darſtellung mehrerer Präparate (z. B. der Weinſteinſäure, des kohlenſauren Ammoniaks u. ſ. w.) benutzt.

2) Schwefelſaurer Kalk. *Calcia ſulphurica.*

Synonyme. Gyps (*Gypſum*), Selenit (*Selenites*).

Vorkommen und *Eigenſchaften.* Der ſchwefelſaure Kalk findet ſich ſehr häufig im Mineralreich und zwar 1) mit Waſſer verbunden als gemeiner Gyps, Marienglas und Alabaſter, und 2) waſſerfrei als Anhydrit. Bei einigen pharmaceutiſch - chemiſchen Arbeiten, z. B. bei der Eduktion der Phosphorſäure aus Knochen, bei der Darſtellung der Weinſtein- und Citronenſäure u. ſ. w. wird er als Nebenprodukt erhalten. Er iſt ein im Waſſer ſehr ſchwer lösliches Salz von fadem, erdartigen Geſchmack; er löſt ſich in ungefähr 460 Theilen kalten (und kochenden) Waſſers auf, findet ſich daher in jedem Quellwaſſer, welches aus gypshaltigem Boden entſpringt. Er entläſst in der Hitze ſein Kryſtallwaſſer, welches 20,76 Procent beträgt, und zerfällt dabei zu einem zarten Pulver, welches unter dem Namen *gebrannter Gyps* (*Gypſum uſtum*) bekannt iſt. Wird er in dieſem Zuſtande mit Waſſer zu einem Brei angerührt, ſo nimmt er das verlorne Kryſtallwaſſer wieder auf und verhärtet in kurzer Zeit zu einer feſten zuſammenhängenden Maſſe, deren man ſich zu Gypsmedaillen, Gypsbüſten,

zu künſtlichem Marmor u. ſ. w. bedient. Starke Glühhitze raubt ihm die Eigenſchaft, ſich mit Waſſer zu verbinden. Beim Glühen mit Kohle wird er vollkommen desoxydirt und in Schwefelcalcium verwandelt. Er beſteht im waſſerhaltigen Zuſtande aus 1 Atom Kalk, 1 Atom Schwefelſäure und 2 Atomen Waſſer

($= CaO + SO^3 + 2$ Aq. oder $\ddot{Ca}\,\dddot{S}\,\dot{H}^2$).

Anwendung. Der Gyps wird im gebrannten Zuſtande häufig techniſch und, im rohen Zuſtande, auch chemiſch benutzt, z. B. zur Darſtellung des Schwefelcalciums, zur Verwandlung des rohen kohlenſauren Ammoniaks in ſchwefelſaures Ammoniak u. ſ. w.

3) Phosphorſaurer Kalk. *Calcia phosphorica.*

Erfahrung. Die Phosphorſäure verbindet ſich mit dem Kalk in verſchiedenen Verhältniſſen und bildet damit, nach *Berzelius*, a) ein neutrales Salz, $2\,CaO + PO^5$, b) zwei baſiſche Salze, $8\,CaO + 3\,PO^5$ (Knochenerde und Phosphorit) und $3\,CaO + PO^5$ (Apatit, Spargelſtein oder Moraxit), und c) zwei ſaure Salze, $CaO + PO^5$ (Knochenſäure oder ſauren phosphorſauren Kalk) und $4\,CaO + 3\,PO^5$ (ſäuerlichen phosphorſauren Kalk). Von dieſen Salzen ſind zwei officinell, nämlich die Knochenerde und der ſaure phosphorſaure Kalk, deſſen Bereitung oben S. 34 gelehrt worden. Die Knochenerde erhält man, wenn rohe oder bereits (in Salmiakfabriken) verkohlte Knochen in offenem Feuer ſo lange gebrannt werden, bis ſie vollkommen (nicht blos im Aeuſsern ſondern auch im Innern) weiſs ſind. Sie behalten beim Brennen ihre natürliche Form und ſtellen nachher eine weiſse, klingende, leicht pulveriſirbare Maſſe dar. Man läſst ſie zum pharmaceutiſchen Gebrauche möglichſt fein pulveriſiren, dann mit heiſsem Waſſer auswaſchen, um inhärirende ſalzige Theile zu entfernen (ſ. Bereitung der Knochenkohle S. 259) und hierauf trocknen. Die ſo zubereitete Knochenſubſtanz heiſst *Knochenaſche* oder *Knochenerde* (auch *präparirtes weiſsgebranntes Hirſchhorn*, *Cornu Cervi uſtum album praeparatum*). Sie iſt geſchmacklos, unlöslich im Waſſer und ſehr ſchwer ſchmelzbar. Sie löſt ſich leicht in verdünnter Salpeter- und Salzſäure auf und wird aus dieſer Auflöſung durch Aetzammoniak unverändert wieder gefällt, während ein kleiner Theil Kalk, welcher in der rohen Kno-

chenſubſtanz mit Kohlenſäure verbunden war, aufgelöſt bleibt und nur durch oxalſaures Ammoniak gefällt werden kann. — Faſt alle Pflanzen und ſehr viele thieriſche Subſtanzen enthalten phosphorſaure Kalkſalze; der Genuſs derſelben bedingt den Oſſificationsprozeſs.

Anwendung. Die Knochenaſche dient dem pharmaceutiſchen Chemiker zur Darſtellung des Phosphors und der Phosphorſäure. Auch wird ſie zu Zahnpulver und, nach *Döbereiner's* Vorſchlag, zur Verbeſſerung ſolcher Weine, welche auſſer Weinſtein auch freie Weinſteinſäure enthalten, angewendet.

Oxalſaurer Kalk iſt ein im Waſſer unauflösliches weiſses Pulver. Derſelbe findet ſich in den Wurzeln vieler Pflanzen, z. B. in der Rhabarber, und beſonders reichlich in den Borkenflechten.

Eſſigſaurer Kalk iſt ein im Waſſer (und auch im Weingeiſt) leicht auflösliches, kryſtalliſirbares Salz, welches, ſtatt des Bleizuckers, zur Bereitung der Eſſigſäure und der eſſigſauren Alkalien benutzt werden kann.

Aepfelſaurer Kalk. Dieſes Salz kommt, mit einem Ueberſchuſse von Säure begabt, in ſehr vielen (wahrſcheinlich in den meiſten) Pflanzen, beſonders in dem Safte des Hauslauchs u. ſ. w. (ſ. S. 457) vor. Es erſcheint im trocknen Zuſtande als eine firniſsartige Maſſe, die ſich leicht im Waſſer aber nicht im Alkohol auflöſt. Es verdient als Arzneimittel angewendet zu werden.

Citronenſaurer Kalk iſt ein weiſses, pulveriges, im Waſſer ſchwerlösliches Salz, welches zur Darſtellung der Citronenſäure (ſ. S. 460.) benutzt wird. Zum arzneilichen Gebrauche ſtellt man einen *rohen citronenſauren Kalk* (*Calcia citrica cruda*) auf die Art dar, daſs man Citronenſaft mit gepulverten Krebsſteinen oder Auſterſchalen ſättigt und das Saturat, beſtehend aus citronenſaurem und äpfelſaurem Kalk, Schleim u. ſ. w., zur Trockne abdampft.

Weinſteinſaurer Kalk iſt ein weiſses, pulveriges, im Waſſer kaum lösliches Salz, welches zur Darſtellung der Weinſteinſäure (ſ. S. 463 ff.) gebraucht wird.

Traubenſaurer Kalk iſt dem weinſteinſauren Kalk ähnlich, unterſcheidet ſich aber von dieſem darin, daſs er aus ſeiner Auflöſung in ſchwach verdünnter Salzſäure durch Sättigung derſelben mit Aetzammoniak augenblicklich als eine weiſse, undurchſichtige, halbkryſtalliniſche Maſſe gefällt wird, während der weinſteinſaure Kalk ſich unter gleichen Umſtänden erſt nach einer Weile in kleinen klaren Kryſtallen ausſcheidet.

V. Sauerſtoffſäuren und Magneſia.

1) Kohlenſaure Magneſia. *Magneſia carbonica.*

Synonyme. Kohlenſaure Bitter- oder Talkerde, luftſaure oder weiſse Magneſia (*Magneſia aërata* ſ. *alba*), Bit-

terſalzerde (*Magneſia ſalis amari*), muriatiſche Erde (*Terra muriatica*). *Carbonas magneſicus.*

Vorkommen und *Bildung.* Die kohlenſaure Magneſia kommt im Mineralreiche als eine weiſse erdige Maſſe vor, welche von den Mineralogen *Magneſit* genannt wird. Sie beſteht aus 2 Atomen Magneſia und 1 Atom Kohlenſäure, iſt alſo ein baſiſches Salz und müſste *halbkohlenſaure Magneſia* genannt werden. Künſtlich kann dieſelbe nur durch Umwege erhalten werden; man rührt die officinelle kohlenſaure Magneſia mit Waſſer an und imprägnirt dieſes hierauf mit Kohlenſäure, bis alle Magneſia aufgelöſt iſt. Man erhält ſo eine Auflöſung von neutraler kohlenſaurer Magneſia ($MgO + CO^2$), aus der beim freiwilligen Verdampfen halbkohlenſaure Magneſia in kleinen ſechsſeitigen Prismen anſchieſst. Dieſe Kryſtalle enthalten 38,92 Procent Kryſtallwaſſer, welches ſie an trockner warmer Luft entlaſſen, wobei ſie undurchſichtig und milchweiſs werden, aber ihre Form und ihre Kohlenſäure behalten. Werden dieſe Kryſtalle mit kaltem Waſſer in Berührung geſetzt, ſo zerfallen ſie in neutrale kohlenſaure Magneſia, welche ſich auflöſt, und in ein mit weniger Kohlenſäure begabtes Salz, welches als unauflöslich zurückbleibt; kochendes Waſſer verwandelt ſie unter Entwickelung von Kohlenſäuregas in dieſelbe Verbindung, ohne etwas aufzulöſen. Dieſes an Kohlenſäure ärmere Salz iſt die kohlenſaure Magneſia der Officinen, bekannt unter dem Namen: *Magneſia alba*, welche im Groſsen auf die Art bereitet wird, daſs man eine ſehr verdünnte Auflöſung von Bitterſalz kochend mit einer Auflöſung von halbkohlenſaurem Kali oder Natron fällt, den Niederſchlag mit kochendem Waſſer auswäſcht und dann trocknet. Die chemiſche Conſtitution dieſes Präparats wurde von *Berzelius* erforſcht (ſ. *Schweigger's* Journal f. Ch. und Ph. n. R. Bd 1. S. 274 ff). Die Bedingungen, unter welchen daſſelbe von ſehr leichter und lockerer Beſchaffenheit erhalten wird, wurden von *Bucholz* (ſ. *Trommsdorff's* Journ. Bd. 16. St. 1 S. 5 — 25) ausgemittelt. Dieſer Chemiker behauptet, daſs die *Magneſia alba* von der gröſsten Leichtigkeit und Lockerheit erhalten werde, wenn man eine Auflöſung von 8 Theilen Bitterſalz (ſchwefelſaurer Magneſia) in 48 Theilen Waſſer kalt und ohne äuſsere Wärme mit einer kalten Auflöſung von $13\frac{1}{4}$ Theilen kryſtalliſirtem kohlenſäuerlichen Natron in 27 Theilen Waſſer vermiſchte; daſs aber das Präparat dichter und ſchwerer ausfalle, wenn eine Auflöſung von 8 Theilen Bitterſalz in 48 Theilen Waſſer bis zum Sieden erhitzt, dann mit einer kochend heiſsen Auflöſung von $9\frac{1}{4}$ Theilen kohlenſäuerlichem Natron vermiſcht und das Gemiſch $\frac{1}{4}$ Stunde lang im Sieden erhalten werde. Die kohlenſaure Magneſia hat aber nach *Moſander* die Eigenſchaft, ſich mit dem kohlenſäuerlichen und kohlenſauren Natron zu einem Doppelſalze zu verbinden, welches nicht durch Kochen zerſetzt wird, und ſich beim Auswaſchen nur äuſserſt langſam, unter Bildung eines neutralen auflöslichen Salzes, zerſetzt. Da dieſes Doppelſalz ſtets gebildet wird, wenn man eine Auflöſung von Bitterſalz mit kohlenſäuerlichem Natron im Ueberſchuſs und dabei kalt fällt, ſo kann die nach *Bucholz's* Methode dargeſtellte leichte und lockere Magneſia nicht rein, d. h.

nicht frei von kohlenſäuerlicher Natron - Magneſia ſeyn. Auch das halbkohlenſaure Kali bildet mit der kohlenſäuerlichen Magneſia ein Doppelſalz, aber dieſe Verbindung iſt ſo leicht zerſetzbar, daſs ſie ſchon bei Behandlung mit Waſſer in ihre Beſtandtheile zerfällt; dieſs iſt wahrſcheinlich der Grund, welcher die Herausgeber der neueſten preuſs. Pharmacopöe beſtimmt hat, die Magneſia aus dem Bitterſalze durch gereinigte Potaſche darſtellen zu laſſen.

Darſtellung. Die officinelle kohlenſaure Magneſia wird nach der preuſs. Pharmacopöe auf folgende Art bereitet: Man löſt 1 Theil gereinigte, kryſtalliſirte ſchwefelſaure Magneſia in 6 Theilen kochenden Waſſers auf, filtrirt die Auflöſung und vermiſcht dieſelbe unter beſtändigem Umrühren kochend mit einer gleichzeitig bereiteten filtrirten heiſsen Auflöſung von 1 Theil gereinigter, kieſelſäurefreier Potaſche in 4 oder 6 Theilen Waſſer. Man läſst das Gemiſch in einem blanken kupfernen oder zinnernen Keſſel ½ Stunde lang ſieden, verdünnt daſſelbe mit ungefähr ſeinem doppelten Volumen kochenden Waſſers, und bringt das nun aus kohlenſaurer Magneſia und einer ſalzigen Flüſſigkeit beſtehende milchige Gemenge auf einen mit Waſſer genäſsten leinenen Spitzbeutel, damit letztere ablaufe. Die auf dem Filter zurückbleibende Magneſia wird hierauf ſo lange mit kochendem Waſſer ausgewaſchen, bis dieſes ganz geſchmacklos abläuft, und endlich auf Druckpapier an warmer Luft getrocknet. Man erhält auf dieſe Art aus 100 Theilen Bitterſalz nahe 36 Theile kohlenſaure Magneſia. Die von derſelben zuerſt abgelaufene ſalzige Flüſſigkeit kann, nach gehöriger Sättigung mit Schwefelſäure, auf ſchwefelſaures Kali benutzt werden.

Will man zur Fällung der Magneſia, ſtatt der gereinigten Potaſche, das kohlenſäuerliche Natron anwenden, ſo nimmt man von dieſem etwas weniger, als zur totalen Zerſetzung des Bitterſalzes erforderlich iſt, damit keine kohlenſäuerliche Natron - Magneſia gebildet werde, und verfährt übrigens dabei auf die ſo eben angezeigte Art. 12 Theile Bitterſalz fordern zur totalen Zerſetzung 14 Theile kryſtalliſirtes kohlenſäuerliches Natron; wendet man von letzterm 13 Theile auf 12 Theile Bitterſalz an, ſo bleibt etwas von dieſem unzerſetzt und man erhält dann ein reines, natronfreies Präparat. Soll daſſelbe recht weiſs, leicht und locker erſcheinen, ſo müſſen die Auflöſungen beider Salze ſehr verdünnt ſeyn und kochend mit ein-

ander vermiſcht werden. Sind die Auflöſungen concentrirt, ſo erhält man ein körniges und ſchwereres Präparat.

Die meiſte *Magneſia alba*, welche zum mediciniſchen Gebrauche beſtimmt iſt, wird jetzt fabrikmäſsig entweder aus dem natürlichen Bitterſalzwaſſer oder aus der Mutterlauge der Salzſoolen und des Meerwaſſers dargeſtellt. Enthält letztere Kalk (Chlorcalcium), ſo vermiſcht man ſie vor der Fällung mit etwas ſchwefelſaurem Kali oder ſchwefelſaurem Natron, wodurch derſelbe in Gyps verwandelt und als ſolcher abgeſchieden wird.

Erklärung. Wenn die Auflöſung der ſchwefelſauren Magneſia mit einem halbkohlenſauren Alkali (Kali oder Natron) vermiſcht wird, ſo tauſchen beide Salze gegenſeitig ihre Beſtandtheile aus, ſo dáſs ſchwefelſaures Alkali und halbkohlenſaure Magneſia gebildet werden — denn 2 $(MgO + SO^3) + (2\ KO$ oder $NaO + CO^4) = 2\ (KO$ oder $NaO + SO^3) + (2\ MgO + CO^4)$. — Letztere zerfällt durch die Reaction des Waſſers in neutrale kohlenſaure Magneſia, welche ſich auflöſt, und in ein mit weniger Kohlenſäure begabtes Salz, nämlich in *Magneſia alba*, das als eine in Waſſer unauflösliche Verbindung niederfällt. Beim Sieden der Auflöſung des neutralen Salzes entläſst dieſes einen Theil ſeiner Kohlenſäure und verwandelt ſich ebenfalls in das an Kohlenſäure ärmere unauflösliche Salz, welches ſogleich niederfällt. Die frei gewordene Kohlenſäure entweicht entweder gasförmig, oder tritt an das überſchüſſige halbkohlenſaure Alkali, wenn dieſes vorhanden iſt, und bildet damit dreiviertel - kohlenſaures Alkali, welches, nebſt dem gebildeten ſchwefelſauren Alkali, im Waſſer aufgelöſt bleibt. Durch die Behandlung der gefällten Magneſia mit kochendem Waſſer wird die derſelben adhärirende Salzlauge entfernt und jeder Verluſt des Präparats, der beim Auswaſchen deſſelben mit kaltem Waſſer entſteht, vermieden.

Eigenſchaften. Die officinelle kohlenſaure Magneſia ſtellt ein höchſt zartes, lockeres, blendendweiſses, Pulver, oder eine leichte, lockere, loſe zuſammenhängende Maſſe dar. Sie iſt geruch - und geſchmacklos, reagirt kaum oder nur ſehr ſchwach alkaliſch und löſt ſich ſchwer im reinen, leichter aber in kohlenſaurem Waſſer auf; ſie erfordert nach *Fyfe* 2500 Th. kaltes und 9000 Theile kochendheiſses Waſſer zu ihrer Auflöſung, und muſs deshalb ſtets mit kochendem Waſſer ausgewaſchen werden. Sie beſteht nach *Berzelius* in 100 Th. aus 44,641 Th. Magneſia, 35,738 Th. Kohlenſäure und 19,621 Th. Waſſer, und iſt nach demſelben zu betrachten als eine Verbindung von 3 Atomen halbkohlenſaurer Magneſia mit 1 Atom Magne-

fiahydrat ($MgO + 4 Aq.$). Ihre chemifche Formel ift alfo $3(2 MgO + CO^4) + 2(MgO + 4 Aq)$ oder $3 \dot{Mg}\ddot{C} + \dot{Mg}\dot{H}^4$. 44,8 Theile *Magnefia alba* entfprechen 20 Th. reiner Magnefia, und fättigen daher 40 Th. wafferfreie Schwefelfäure, 51 Th. wafferfreie Effigfäure oder 75 Th. kryftallifirte Weinfteinfäure u. f. w. Die *Magnefia alba* verliert fchon bei fehr gelindem Glühen ihre Kohlenfäure und ihr Waffer. Sie löft fich in verdünnter Schwefelfäure vollftändig, unter Entwickelung von Kohlenfäuregas, auf und bildet damit Bitterfalz.

Prüfung. Die officinelle *Magnefia alba* foll die angeführten Eigenfchaften befitzen, darf, nach gehörigem Ausglühen, kochendem Waffer keine falzigen oder alkalifchen Theile mittheilen und mufs fich in verdünnter Schwefelfäure vollftändig auflöfen. Die mit deftillirtem Waffer verdünnte fchwefelfaure Auflöfung darf weder von neutralem kohlenfauren Kali, noch von Oxalfäure getrübt oder gefällt werden.

Anwendung. Die Magnefia wird fehr häufig als innerliches Arzneimittel und zur Verbefferung des Mehls von unreifem oder halbverdorbenem Getreide beim Brodbacken angewendet.

2) Schwefelfaure Magnefia. *Magnefia fulphurica.*

Synonyme. Schwefelfaure Bittererde, Bitterfalz (*Sal amarum*), Saidfchützer, Seidlitzer, Epfomer Salz (*Sal Saidfchützenfe, Seidlitzenfe, Epfomenfe*), abführendes Salz (*Sal catharticum*).

Vorkommen und Bildung. Diefes Salz findet fich in mehrern Mineralquellen, z. B. in den zu Epfom in England, bei Seidlitz und Saidfchütz in Böhmen u. f. w., aus welchen es durch Abdampfen und Kryftallifiren gewonnen wird. Es ift auch ein Beftandtheil des Meerwaffers und mehrerer Salzfoolen, worin es immer mit fchwefelfaurem Kali zu einem Doppelfalze verbunden enthalten ift, und findet fich endlich auch in der Mutterlauge des Alauns. Es wird künftlich bereitet, indem man eine concentrirte Auflöfung von Chlormagnefium (die Mutterlauge der Salzfoolen) mit einer concentrirten Auflöfung von Eifenvitriol vermifcht und die Flüffigkeit zur Kryftallifation abdampft, wo dann durch Austaufch der Beftandtheile Eifenchlorür und fchwefelfaure Magnefia gebildet werden. *Hermann* (f. *Poggendorffs* Annal. Bd. 11. S. 250) verfetzt die Auflöfung des Chlormagnefiums mit einer concentrirten Auflöfung von Glauberfalz und verdunftet das Gemifch bei einer Temperatur von + 50° Celf., wodurch Kochfalz und fchwefelfaure

Magnesia erzeugt werden; ersteres fällt schon während des Verdunstens in Krystallen nieder, letzteres krystallisirt aber erst nach dem Erkalten der Salzflüssigkeit und kann daher sehr leicht völlig rein erhalten werden. In Italien bereitet man das Bittersalz aus Talkschiefer, welcher Schwefel- und Kupferkies eingesprengt enthält, auf die Art, dass man das Gestein erst röstet, dann dasselbe unter öfterm Befeuchten mehrere Monate lang der Luft aussetzt, hierauf mit Wasser auslaugt und endlich die Lauge, nachdem dieselbe durch Behandlung mit ein wenig Kalkhydrat von aufgelöstem Eisen- und Kupferoxyd befreit und filtrirt worden, zur Krystallisation befördert.

Reinigung. Das im Handel vorkommende Bittersalz enthält fast immer etwas Chlor- und vielleicht auch Brommagnesium, und ist dabei nicht selten auch mit Staub u. a. D. verunreinigt. Es muss daher vor seiner medicinischen und chemischen Anwendung gereinigt werden, dadurch, dass man es in seinem gleichen Gewichte kochenden Wassers auflöst, die Auflösung heiss filtrirt und dieselbe durch Abkühlen krystallisiren läfst. Die Krystalle werden von der Mutterlauge getrennt und auf Fliesspapier getrocknet; letztere wird aber bis auf die Hälfte ihres Volumens abgedampft und abermals der Krystallisation überlassen. Sollen die Krystalle nicht gross, sondern so klein und spiessig erscheinen, wie die des im Handel vorkommenden Salzes sind, so rührt man die Salzauflösung, wenn die Krystallisation beginnt, mit einem hölzernen Stäbchen um und wiederholt dieses von Zeit zu Zeit so lange, bis nichts mehr krystallisirt. Enthält das Bittersalz Eisen- oder Kupferoxyd oder beide zugleich, so soll man es, nach *Berzelius*, unter dem Zutritte der Luft eine Zeit lang gelinde glühen, wodurch die Metallsalze zersetzt werden, nachher wieder in kochendheissem Wasser auflösen und die filtrirte Auflösung krystallisiren lassen. Diese Reinigungsmethode ist etwas umständlich. Ein einfacheres Verfahren, das Bittersalz von jenen Oxyden zu befreien, besteht darin, dass man die Bittersalzauflösung mit etwas *Magnesia alba* in Berührung setzt, damit einige Stunden lang digerirt, dann heiss filtrirt und das Filtrat zur Krystallisation befördert. Die Magnesia fällt das Eisen- und Kupferoxyd wegen ihrer stärkern Affinität zu den Säuren.

Eigenschaften. Die schwefelsaure Magnesia krystallisirt, mit Krystallwasser, bei vollkommner Ruhe

in farblosen durchsichtigen, rechtwinklich 4seitigen Säulen, gewöhnlich mit 2 Flächen zugeschärft, bei mechanischer Bewegung ihrer Auflösung aber in kleinen spiessigen Krystallen, welche an der Luft etwas feucht werden, wenn sie Chlormagnesium enthalten, im gereinigten Zustande dagegen eine Neigung zum Verwittern haben. Sie zerfliesst in der Hitze erst in ihrem Krystallwasser und trocknet dann zu einer nur in strenger Glühhitze schmelzbaren Salzmasse ein, welche wasserleere schwefelsaure Magnesia ($MgO + SO^3 = 60$) ist. Beim Glühen mit Kohlenpulver zerfällt sie in Schwefel, welcher entweicht, und in Magnesia, welche zurückbleibt. Sie löst sich leicht im Wasser; 100 Theile desselben nehmen bei 0° 25,76 Th. des krystallisirten Salzes auf, und für jeden Grad, 0,47816 Th. mehr. Das krystallisirte Salz enthält 7 Atome Wasser, hat also die chemische Formel $MgO + SO^3 + 7$ Aq. (oder $Mg\dddot{S}\dot{H}^7$) und die Verhältnisszahl 123.

Prüfung. Das Bittersalz muss trocken, farblos und im Wasser leicht löslich seyn. Die Auflösung darf weder von Galläpfeltinktur, noch von Hydrothionwasser gefärbt oder farbig gefällt werden, muss aber einen voluminösen weissen Niederschlag bilden, wenn sie kochend mit einer Auflösung von halbkohlensaurem Kali oder Natron vermischt wird. Erfolgt kein Niederschlag, oder ist die Menge desselben nur unbedeutend, so hat man Ursache, anzunehmen, dass man schwefelsaures Natron vor sich habe, oder dass das Bittersalz mit diesem verfälscht sey. Da das schwefelsaure Natron beim Glühen mit Kohlenpulver Schwefelnatrium liefert, die schwefelsaure Magnesia aber unter gleichen Umständen kein Schwefelmetall bildet, sondern bloss Magnesia zurücklässt, so kann man jene Verfälschnng leicht durch blosses Glühen einer kleinen Probe des Salzes mit Kohlenpulver entdecken. Oder man fällt eine kleine Menge des im Wasser aufgelösten Salzes mit einer Auflösung von essigsaurer Baria, filtrirt die Flüssigkeit von dem gebildeten Schwerspath ab, verdunstet dieselbe zur Trockne, erhitzt den trocknen Rückstand in einem Platin- oder Silberlöffel bis zum Glühen, und übergiesst hierauf die geglühte Masse mit heissem Wasser; löst sie sich darin ganz auf, so besteht das untersuchte Salz ganz aus Glaubersalz, löst sich aber nur ein Theil auf und reagirt die Auflösung alkalisch, so besteht das Salz nur zum Theil aus Glaubersalz. Reines Bittersalz giebt bei dieser Behandlung bloss Magnesia, d. h. einen in Wasser ganz unauflöslichen pulverigen Rückstand. Ist das Bittersalz zufällig mit Alaun verunreinigt, so wird seine mit vielem Wasser verdünnte kalte Auflösung durch *neutrale* kohlensaure Alkalien getrübt oder gefällt.

Anwendung. Das Bitterſalz wird ſehr häufig innerlich als abführendes Mittel und, in den Laboratorien, zur Darſtellung der Magneſia angewendet. — Eine Auflöſung von 275 Gran Bitterſalz, 7 Gran Chlormagneſium und 5 Gran officineller kohlenſaurer Magneſia in 16 Unzen kohlenſaurem Waſſer bildet das *künſtliche Saidſchützer Bitterwaſſer.*

Salpeterſaure Magneſia findet ſich in der Mutterlauge des Salpeters und in einigen Brunnenwäſſern.

Phoſphorſaure Magneſia iſt nicht officinell, findet ſich aber in vielen Pflanzenkörpern, namentlich in dem Samen der Gräſer und iſt, wie zuerſt *Döbereiner* beobachtet hat, als ſaures Salz in dem mit weichem Waſſer gebrauten Gerſtenbiere enthalten, woraus daſſelbe durch Ammoniak als eine pulverige Materie (als phosphorſaure Ammoniak-Magneſia) gefällt wird.

Kieſelſaure Magneſia ($MgO + 3 SiO$) bildet 1) für ſich den Serpentin und Speckſtein und 2) verbunden mit 2 Atomen Waſſer den Meerſchaum.

Aepfelſaure Magneſia iſt als ſaures Salz, und meiſtens gepaart mit phosphorſaurer Magneſia, in vielen Pflanzenkörpern enthalten. Verdient als Arzneimittel angewendet zu werden.

Weinſteinſaure Magneſia iſt ein im Waſſer unlösliches Salz.

Weinſteinſaure Kali-Magneſia, ein im Waſſer auflösliches Salz, bildet ſich, wenn man 4 Theile gereinigten Weinſtein mit 1 Theil *Magneſia alba* vermengt und das Gemenge mit Waſſer in Berührung ſetzt. Dieſe kohlenſaure brauſende Miſchung heiſst *Potio Riveri.*

Zweite Abtheilung.

Von den Sauerſtoffſalzen mit erdiger und erzmetalliſcher Baſis.

I. Sauerſtoffſäuren und Alaunerde.

a) Schwefelſaure Alaunerde. *Alumina ſulphurica.*

Synonyme. Schwefelſaure Thonerde, *Sulphas aluminicus.*

Bildung. Dieſe Verbindung wird erhalten, wenn man Alaunerdehydrat in verdünnter Schwefelſäure auflöſt, oder eiſenfreien Töpferthon mit mäſsig verdünnter Schwefelſäure einige Tage lang digerirt, die Maſſe dann mit Waſſer verdünnt, die Auflöſung von der rückſtändigen Kieſelerde und dem unzerſetzten Thon abfiltrirt und das Filtrat bis zur Syrupsdicke abdampft, wo alsdann das Salz nach einiger Zeit in dünnen, biegſamen Blättchen von Perlmutterglanz kryſtalliſirt. Dieſes Salz hat einen ſüſsen zuſammenziehenden Geſchmack und löſt ſich nicht in Alkohol, aber ſchon in 2 Theilen kaltem Waſſer auf. Es beſteht im kryſtalliſirten Zuſtande aus 1 Atom Alaunerde, 1 Atom Schwefelſäure und 6

Atomen Waſſer (iſt alſo $AlO + SO^3 + 6 Aq.$). Es entläſst ſein Waſſer, wenn es erhitzt wird, und verwandelt ſich in eine poröſe ſchwammige Maſſe, die im Waſſer unauflöslich zu ſeyn ſcheint, ſich aber nach einer Weile vollkommen auflöſt. Wird die Auflöſung der ſchwefelſauren Alaunerde mit Aetzammoniakflüſſigkeit niedergeſchlagen, ſo bildet ſich ein im Waſſer unauflösliches weiſses Pulver, welches baſiſch-ſchwefelſaure Alaunerde mit 47,1 Proc. Waſſer begabt ($= 8\ AlO + SO^3 + 9\ Aq.$) iſt; dieſe Verbindung kommt im Garten des Waiſenhauſes zu Halle natürlich vor und heiſst *Aluminit*. Die neutrale ſchwefelſaure Alaunerde hat eine groſse Neigung, ſich mit ſchwefelſaurem Kali oder mit ſchwefelſaurem Ammoniak zu einem ſehr leicht kryſtalliſirbaren, in kaltem Waſſer ſchwerer ausflöslichen, Doppelſalze zu verbinden und ſie wird daher aus ihrer Auflöſung in Waſſer von jedem kalihaltigen Salze kleinkryſtalliniſch niedergeſchlagen. Dieſes Doppelſalz iſt bekannt unter dem Namen:

b) Alaun. *Alumen.*

Synonyme. Schwefelſaure Kali- oder Ammoniak-Alaunerde (*Sulphas aluminico-kalicus, aut aluminico-ammonicus*).

Darſtellung. Dieſes ſchon ſeit den früheſten Zeiten bekannte Salz findet ſich fertig gebildet in der Erde von vulkaniſchen Gebirgen, ſo wie in dem Alaunſteine von Tolfa, und wird im Groſsen künſtlich auf die Art bereitet, daſs man die durch Auslaugen des geröſteten und verwitterten Alaunſchiefers, oder durch Behandlung des Thons mit Schwefelſäure gewonnene Auflöſung der ſchwefelſauren Alaunerde durch Abdampfen concentrirt und mit ſchwefelſaurem Kali, Chlorkalium, Potaſche oder gefaultem (ammoniakhaltigem) Harne vermiſcht, ſo lange, als ein weiſses Salzpulver (*Alaunmehl* genannt) niedergeſchlagen wird, worauf man dieſes von der überſtehenden Flüſſigkeit trennt, in ſeinem gleichen Gewichte kochenden Waſſers auflöſt und kryſtalliſiren läſst. Der Alaunſtein, welcher aus Alaun nnd Alaunerdehydrat beſteht, wird geröſtet (wodurch, nach *Cordier*, das Hydrat zerſetzt und die Verwandtſchaft deſſelben zum Alaun aufgehoben wird), dann einige Zeit unter öfterm Anfeuchten der Luft ausgeſetzt, hierauf mit Waſſer ausgelaugt und die Lauge ſodann durch Verdampfen zur Kryſtalliſation befördert.

Reinigung. Der aus Alaunſtein gewonnene Alaun, welcher den Namen *römiſcher Alaun* (*Alumen romanum*) führt, iſt chemiſch rein und bedarf daher

keiner Reinigung. Das röthliche Pulver, womit derſelbe beſtäubt vorkommt, iſt eine im Waſſer unauflösliche Verbindung von Eiſenoxyd und Alaunerde und kann theils abgeſiebt, theils mit kaltem Waſſer abgeſpült werden. Der aus Alaunſchiefer bereitete Alaun enthält aber immer etwas ſchwefelſaures Eiſenoxyd, wovon derſelbe dadurch befreit werden kann, daſs man ihn in der kleinſten Menge kochenden Waſſers auflöſt und die Auflöſung unter beſtändigem Umrühren mit einem hölzernen Stabe erkalten läſst, worauf die klein kryſtalliniſche Salzmaſſe auf ein leinenes Tuch gegeben, mit ein wenig kaltem Waſſer abgeſpült und dann getrocknet wird.

Eigenſchaften. Der Alaun kryſtalliſirt in Oktaëdern oder, wenn ſeine Auflöſung im Waſſer ſo lange mit Kali verſetzt wird, bis daſs der ſich anfangs zeigende und ſogleich wieder ſich auflöſende Niederſchlag beſtändig zu werden anfängt, in Würfeln. Er beſitzt einen ſüſslichen, zuſammenziehenden Geſchmack und löſt ſich in $18\frac{1}{3}$ Th. kaltem und $\frac{3}{4}$ Th. kochendheiſsem Waſſer auf. Er verwittert an der Luft nur auf ſeiner Oberfläche und ſchwach, ſchmilzt in der Wärme in ſeinem Kryſtallwaſſer, entläſst dieſes ſchäumend und verwandelt ſich endlich in eine weiſse, lockere oder ſchwammige Maſſe, welche *gebrannter Alaun* (*Alumen ustum*) genannt wird. Man ſtellt letztern auf die Art dar, daſs man einen geräumigen Schmelztiegel in einem Windofen mit brennenden und todten Kohlen umgiebt, eine Portion Alaun hineinträgt und dieſen ſo lange erhitzt, bis er ſein Kryſtallwaſſer verloren und ſich in eine weiſse, ſchwammige Maſſe verwandelt hat, worauf man ihn herausnimmt und unter obigem Namen aufbewahrt. Man giebt dann wieder eine neue Portion Alaun in den Tiegel, und fährt ſo fort, bis man die gewünſchte Menge gebrannten Alauns erhalten hat. Derſelbe iſt im friſchbereiteten Zuſtande geſchmacklos und im Waſſer unauflöslich, erlangt aber durch Liegen an der Luft die Eigenſchaft wieder, auf die Geſchmacksorgane zu wirken und ſich im Waſſer aufzulöſen. In ſtarkem Feuer wird er faſt ganz zerſetzt; ſeine Säure zerfällt in Sauerſtoffgas und ſchwefelige Säure und als Rückſtand bleibt bei Kali-Alaun ein Gemeng von Alaunerde und ſchwefelſaurem Kali, bei Ammoniak-Alaun

aber reine Alaunerde. (Wird der gebrannte Kali-Alaun mit $\frac{1}{3}$ ſeines Gewichts Kienruſs vermengt und das Gemenge in einerk leinen, mit einem Kreideſtöpſel verſchloſſenen, irdenen Flaſche nach und nach bis zum anfangenden Weiſsglühen erhitzt, ſo erhält man in der Flaſche (nach dem Erkalten derſelben) ein ſchwarzes, kohliges Pulver, welches ſich an feuchter Luft entzündet und *Homberg's Pyrophor* genannt wird. Dieſes Präparat iſt ein Gemenge von Alaunerde, Schwefelkalium und Kohle. Es wird nach *Doebereiner* (ſ. *Schweigger's* Journ. Bd, 15. S. 118.) von vorzüglicher Güte (leichter Entzündlichkeit und Brennbarkeit) erhalten, wenn man gleiche Theile gebrannten Alaun, gereinigte Potaſche und Kienruſs innigſt vermengt und das Gemenge in einem Flintenlaufe $\frac{1}{4}$ Stunde lang ſtark glüht. Es muſs in kleinen, trocknen, luftdicht verſchloſſenen Gläſern aufbewahrt werden). Der oktaëdriſch kryſtalliſirte Alaun beſteht aus 1 Atom ſchwefelſaurem Kali (oder ſchwefelſaurem Ammoniak), 3 Atomen ſchwefelſaurer Alaunerde und 24 Atomen Waſſer. Seine chemiſche Formel iſt KO oder H^4NO $+ 3\ AlO + 4\ SO^3 + 24$ Aq. (oder nach *Berzelius*

$\dot{K}\dddot{S} + 3\,\dddot{Al}\dddot{S} + 24$ Aq.)

Prüfung. Der Alaun muſs ganz farblos ſeyn und die angegebenen Eigenſchaften beſitzen. Seine Auflöſung in Waſſer darf von Eiſencyankalium weder blau noch roth gefällt werden, ſonſt enthält er Eiſen oder Kupfer. Ammoniak und die kohlenſauren Alkalien müſſen in derſelben einen häufigen, weiſsen, gallert-oder ſchleimartigen Niederſchlag hervorbringen, und letzterer muſs ſich in Aetzkalilauge vollſtändig auflöſen.

Anwendung. Der Alaun wird in der Medicin innerlich als adſtringirendes Mittel und, im gebrannten Zuſtande, äuſserlich als Aetzmittel angewendet. In der Färberei dient er als Befeſtigungsmittel (Beitze) der adjektiven Farben. Durch Vermiſchen der Alaunauflöſung mit Salpeter, Bleizucker oder Weinſtein u. ſ. w. erhält man *ſalpeterſaure*, *eſſigſaure*, oder *weinſteinſaure Alaunerde* und, als Nebenprodukte, ſchwefelſaures Kali, ſchwefelſaures Bleioxyd u. ſ. w. Die weinſteinſaure Alaunerde kommt fertig gebildet in dem *Lycopodium complanatum* vor.

Natron-Alaun (*Sulphas aluminico-natricus*) wird erhalten, wenn man 3 Atome ſchwefelſaure Alaunerde mit 1 Atom ſchwefelſaurem Natron vermiſcht und die concentrirte Auflöſung des Salzgemiſches der freiwilligen Verdunſtung überläſst. Derſelbe kryſtalliſirt ebenfalls in Oktaëdern, verwittert aber ſehr leicht und löſt ſich ſchon in 2 Theilen kalten Waſſers auf.

II. Sauerstoffsäuren und Eisenoxydul.

1) Kohlensaures Eisenoxydul. *Ferrum carbonicum oxydulatum.*

Synonyme. Carbonas ferrosus.

Vorkommen. Es giebt von diesem Salze 2 Arten, nämlich *basisches* und *neutrales.* Das erstere kommt im Mineralreiche als *Eisenspath* in weissen, gelben und öfters schwarzen Rhomboëdern krystallisirt vor; das andere ist in den eisenhaltigen Mineralwässern aufgelöst enthalten und kann nicht in starrer Form bestehen.

Darstellung. Das basische kohlensaure Eisenoxydul (*Ferrum subcarbonicum*) wird als ein weisses Pulver erhalten, wenn man in einer mit Kohlensäuregas gefüllten Flasche eine heisse Auflösung von 12 Theilen frisch bereitetem krystallisirten schwefelsauren Eisenoxydul mit einer heissen Auflösung von 9 Theilen neutralem kohlensauren Natron vermischt, und den dadurch gebildeten weissen Niederschlag von halbkohlensaurem Eisenoxydul durch ein mit heissem Wasser genässtes Filter (von Druckpapier) von der Flüssigkeit trennt, einige Male mit heissem (luftfreien) Wasser auswäscht, dann möglichst schnell zwischen vielfach zusammengelegtem Fliesspapier stark auspresst nnd hierauf in schwach geröstеter und noch heisser Habergrütze, womit das noch im Filter enthaltene Präparat dick umschüttet werden muss, austrocknet. Das Eisensalz fällt fast ganz weiss aus, wenn man das Abfiltriren und Auswaschen desselben in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas, z. B. in einem mit Kohlensäuregas gefüllten Fasse verrichtet und so den Einfluss der atmosphärischen Luft möglichst entfernt hält. Das getrocknete pulverige Salz wird in kleinen luftdicht verschlossenen Gläsern zum Gebrauche aufbewahrt.

Eine Auflösung von neutralem kohlensauren Eisenoxydul wird erhalten, wenn man kohlensaures Wasser 24 oder 48 Stunden lang mit einem dünnen, spiralförmig gewundenen, Eisendraht in Berührung setzt, oder wenn man in 16 Unzen luftleerem oder kohlensaurem Wasser 3, 6, 12 oder 24 Gran frisch krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul und 2, 4, 8 oder 16 Gran neutrales kohlensaures Natron auflöst. Die Auflösung wird in einer luftdicht verschlossenen Flasche aufbewahrt.

Erklärung. Wenn gleiche Atome ſchwefelſaures Eiſenoxydul und neutrales kohlenſaures Natron im aufgelöſten Zuſtande mit einander vermiſcht werden, ſo tritt die Schwefelſäure an das Natron und die Kohlenſäure an das Eiſenoxydul, wodurch Glauberſalz und kohlenſaures Eiſenoxydul gebildet werden; letzteres zerfällt, wenn es an der zu ſeiner Auflöſung erforderlichen Menge Waſſers fehlt, in baſiſches kohlenſaures Eiſenoxydul, welches ſich als ein weiſses Pulver ausſcheidet, und in Kohlenſäure, welche gasförmig (brauſend) entweicht. — Wird metalliſches Eiſen mit kohlenſaurem Waſſer in Berührung geſetzt, ſo oxydirt ſich, nach der gewöhnlichen Anſicht der Chemiker, ein Theil des erſten auf Koſten des Sauerſtoffs des Waſſers und löſt ſich dann in der vorhandenen Kohlenſäure auf. In einem von *Döbereiner* angeſtellten Verſuche wurde das Eiſen durch den Sauerſtoff der Kohlenſäure oxydirt, letztere dadurch in Ameiſenſäure verwandelt und ameiſenſaures Eiſenoxydul gebildet. — Die geröſtete Habergrütze iſt im hohen Grade hygroscopiſch und eignet ſich daher zum Austrocknen ſolcher pulveriger Präparate, welche den Sauerſtoff der Luft begierig anziehen und von demſelben verändert werden, beſſer als irgend ein anderes Mittel.

Eigenſchaften. Das baſiſche kohlenſaure Eiſenoxydul bildet, im friſch gefällten Zuſtande, ein weiſses Pulver, welches beim Zutritte der Luft ſchnell grün und zuletzt braun wird, wobei es ſeine Kohlenſäure entläſst und das Oxydul in Oxyd verwandelt wird. Das trockne Salz löſt ſich nicht im reinen, aber im kohlenſauren Waſſer auf; es giebt, nach *Döbereiner*, beim Glühen in einer pyropneumatiſchen Glasröhre ein Gas aus, welches aus 4 Volumtheilen Kohlenſäuregas und 1 Vol. Th. Kohlenoxydgas beſteht, und hinterläſst ſchwarzes, magnetiſches Eiſenoxydul - Oxyd. Es beſteht aus 2 Atomen Eiſenoxydul und 1 Atom Kohlenſäure, iſt alſo $2\,FeO + CO^4$ (oder $\dot{Fe}\ddot{C}$).

Das im Waſſer aufgelöſte neutrale kohlenſaure Eiſenoxydul iſt farblos, ſchmeckt dintenartig, wird beim Sieden ſeiner Auflöſung zerſetzt, läſst an der Luft Eiſenoxyd fallen, reducirt das Golchlorid, und wird von Galläpfeltinktur an der Luft nach und nach blauſchwarz gefärbt. Es beſteht aus gleichen Atomen Eiſenoxydul und Kohlenſäure, iſt alſo $FeO + CO^4$ oder $FeCO^5$ (nach *Berzelius* $\dot{Fe}\ddot{C}^2$).

Anwendung. Man wendet das baſiſche und neutrale kohlenſaure Eiſenoxydul als Arzneimittel innerlich und äuſſerlich an. Ueber das gährende kohlenſaure Eiſenbad ſ. Anwendnng der Kohlenſäure S. 115.

2) Schwefelſaures Eiſenoxydul. *Ferrum ſulphuricum oxydulatum.*

Synonyme. Eiſenvitriol (*Vitriolum martis*), *Sulphas ferroſus.*

Darſtellung. Dieſes, ebenfalls ſeit den früheſten Zeiten bekannte, Salz wird im Groſsen (auf den Vitriolwerken) aus dem an der Luft verwitterten (freiwillig oxydirten) Magnetkies durch Auslaugen deſſelben mit Waſſer und nachheriges Verſieden der Lauge bis zum Kryſtalliſationspunkte u. ſ. w. dargeſtellt. Das zum mediciniſchen und pharmaceutiſchen Gebrauche beſtimmte Salz wird auf folgende Art bereitet. 2 Theile reine, kupferfreie Eiſenfeile (oder kleine eiſerne Nägel) übergieſst man in einem Glaskolben mit einer Miſchung aus 3 Theilen concentrirter Schwefelſäure und 12 Theilen Waſſer, und läſst das Ganze in gelinder Wärme ſo lange ſtehen, bis man kein Gasentwickelung mehr wahrnimmt. Dann erhitzt man den Inhalt des Kolbens im Sandbade oder über freiem Kohlenfeuer faſt bis zum Sieden, unterhält dieſe Temperatur einige Stunden oder ſo lange, bis kein Waſſerſtoffgas mehr entwickelt wird, und filtrirt die Auflöſung kochendheiſs in eine Porzellanſchale. Beim Erkalten des Filtrats kryſtalliſirt ſchwefelſaures Eiſenoxydul in blaulichgrünen rhomboidalen Prismen. Dieſe werden von der überſtehenden Flüſſigkeit getrennt, auf Flieſspapier ausgebreitet und an einem warmen Ort möglichſt ſchnell getrocknet. Die abgegoſſene Flüſſigkeit wird in einer eiſernen Pfanne bis auf die Hälfte ihres Raums verdunſtet, heiſs filtrirt und abermals der Kryſtalliſation überlaſſen, was man ſo oft wiederholt, als noch ſchwefelſaures Eiſenoxydul anſchieſst. Sämmtliche Kryſtalle werden in einem möglichſt luftdicht verſchloſſenen Glaſe aufbewahrt.

Man erhält dieſes Salz, oder vielmehr eine Auflöſung deſſelben, als Nebenprodukt 1) bei der Darſtellung des Waſſerſtoffgaſes durch Behandlung des Eiſens mit gewäſſerter Schwefelſäure (ſ. S. 12), und 2) bei der Bereitung der Hydrothionſäure aus Schwefeleiſen und verdünnter Schwefelſäure (ſ. S. 252).

Erklärung. Die Bildung des ſchwefelſauren Eiſenoxyduls in dem beſchriebenen Prozeſſe iſt oben S. 13 — 14 und S. 254 erklärt.

Eigenschaften. Das reine schwefelsaure Eisenoxydul krystallisirt in der eben genannten Form. Die Krystalle sind durchsichtig und blass-bläulichgrün, und schmecken süsslich zusammenziehend. Sie verwittern an trockner Luft, und werden auf der Oberfläche erst weiss und dann braungelb. Sie schmelzen in der Wärme in ihrem Krystallwasser und verwandeln sich in ein weisses Pulver, welches wasserfreies schwefelsaures Eisenoxydul ($FeO + SO^3 = 75$) ist. Dieses wird in der Glühhitze zersetzt, verwandelt sich dabei erst in basisches schwefelsaures Eisenoxyd, und zerfällt endlich in Schwefelsäure und rothes Eisenoxyd, welches man *Colcothar Vitrioli* oder *Caput mortuum Vitrioli*, *Braunroth* u. s. w. zu nennen pflegt. Das krystallisirte Salz enthält 6 Atome Wasser, hat also die chemische Formel $FeO + SO^3 + 6 Aq$ (oder $Fe\dddot{S}\dot{H}^6$) und die Verhältnisszahl 129. Es löst sich in 2 Theilen kalten und $\frac{3}{4}$ (nach *Brandes* $\frac{1}{3}$) seines Gewichts kochenden Wassers auf. Die Auflösung zieht leicht Sauerstoff aus der Luft an und lässt basisches schwefelsaures Eisenoxyd fallen. Im Alkohol ist es unauflöslich, kann daher aus seiner wässerigen Auflösung durch diesen gefällt werden. Concentrirte Schwefelsäure entzieht ihm sein Krystallwasser und verwandelt es in ein weisses Pulver. Von Hydrothionsäure wird es nicht zersetzt, kann daher durch diese von fremden Metalloxyden, welche sich mit Hydrothionsäure zu unauflöslichen Schwefelmetallen verbinden, befreit werden.

Prüfung. Der käufliche (im Grossen gewonnene) Eisenvitriol enthält, ausser Eisenoxyd, immer etwas Kupfer- und Zinkoxyd. Man entdeckt diese Oxyde auf folgende Art. Man löst den Vitriol in 12 Theilen Wasser auf, fügt zu der Auflösung einige Tropfen Schwefelsäure und setzt dann dieselbe mit einem Stück blanken Eisen in Berührung. War Kupferoxyd vorhanden, so wird das Eisen nach kurzer Zeit verkupfert erscheinen. Ist alles Kupfer gefällt, so schlägt man die Auflösung mit überschüssigem Aetzammoniak nieder, filtrirt die Flüssigkeit von dem Niederschlage ab, schüttelt das Filtrat 1 Stunde lang in einer Flasche mit Luft, damit das in ihm etwa aufgelöst enthaltene Eisenoxydul sich höher oxydire und ausscheide, filtrirt wieder, erhitzt das Filtrat in einem Glaskolben bis zum Sieden und vermischt die siedende Flüssigkeit mit einer filtrirten heissen Auflösung von halbkohlensaurem Natron. Wird dieselbe bei dieser Behandlung milchig und scheidet sich später eine weisse pulverige, von Hydrothionwasser nicht gefärbt werdende, Materie aus, so war Zinkoxyd vorhanden. Das aus reinem Eisen und Schwe-

felfäure bereitete Salz enthält weder Kupfer - noch Zinkoxyd und man kann daher eine Verfälfchung deffelben mit Hüttenvitriol leicht entdecken.

Anwendung. Das reine fchwefelfaure Eifenoxydul wird innerlich und äufserlich als Arzneimittel angewendet. Der gewöhnliche, hüttenmännifch gewonnene, Eifenvitriol wird technifch zum Grau- und Schwarzfärben und zur Bereitung der Dinte (*Atramentum*) benutzt. Letztere ift ein flüffiges Gemenge von gallus- und gerbefaurem Eifenoxyd, fchwefelfaurem Eifenoxyd-Gummi und Gummiwaffer, und wird am beften (nach *Lewis*) auf folgende Art dargeftellt. Man nimmt 3 Theile klein geraspeltes Blauholz, 9 Theile befte gröblich gepulverte Galläpfel, 3 Theile Eifenvitriol, 3 bis 4 Theile gepulvertes arabifches Gummi und 110 Theile Regen- oder Schneewaffer. Man kocht das Blauholz und die Galläpfel mit dem Waffer fo lange, bis beinahe die Hälfte des Waffers verdunftet ift, feiht dann den Abfud durch, läfst ihn kalt werden und vermifcht ihn hierauf mit dem Gummi und Eifenvitriol (welche Subftanzen zuvor in der kleinften Menge Waffers aufgelöft werden mufsten, wenn nicht eine fchwere oder grobkörnige Dinte entftehen foll). Die fo bereitete Dinte wird in einer Glasflafche aufbewahrt und, um das Schimmeln zu verhindern, mit einigen Gewürznelken in Berührung gefetzt. — Im Prozeffe der Dintebereitung verbindet fich die Gallus- und Gerbefäure der Galläpfel und das Hämatin des Blauholzes mit einem Theil Eifenoxydul des Vitriols zu gallusgerbefaurem Eifenoxydul, welches fich auf Koften des Sauerftoffs der Luft fchnell höher oxydirt und dadurch fchwarzblau wird; das gleichzeitig gebildete Hämatin-Eifen macht diefes Blau noch intenfiver. Das Gummi macht das Waffer dickflüffig und erhält die fchwarzen unauflöslichen Eifenfalze fchwebend. Die noch mit etwas Eifenoxydul verbundene Schwefelfäure des Vitriols verbindet fich theils mit dem Gerbeftoff, theils als faures fchwefelfaures Eifenoxyd mit dem Gummi und wird dadurch fo gebunden, dafs fie aufhört als Säure auf das Pigment der Dinte zu reagiren. Alle ftarke Säuren, die Alkalien und die meiften Metalle zerfetzen die Dinte; Chlorwaffer zerftört diefelbe faft augenblicklich.

Effigfaures Eifenoxydul. Ferrum aceticum oxydulatum, Acetas ferrofus) wird erhalten, wenn man metallifches Eifen oder Schwefeleifen in concentrirtem Effig auflöft und die filtrirte Auflöfung zur Kryftallifation befördert. Es kryftallifirt in kleinen grünen Prismen, die an der Luft leicht zerfetzt werden, wobei fie fich in bafifches effigfaures Eifenoxyd verwandeln. — Eine Auflöfung diefes Salzes in rectificirtem Weingeift ift hie und da officinell; fie wird auf die Art bereitet, dafs man ein Gemenge von 1 Th. kryftallifirtem fchwefelfauren Eifenoxydul und $1\frac{1}{2}$ Th. effigfaurem Kali in 20 Theil. rectificirtem Weingeift digerirt und dann die Flüffigkeit, welche gleiche Atome effigfaures Eifenoxydul und effigfaures Kali (als ein Doppelfalz?) aufgelöft enthält, von dem gebildeten fchwefelfauren Kali abgiefst und in kleinen luftdicht verfchloffenen Gläfern unter dem Namen *Tinctura Acetatis Ferri* aufbewahrt. — Die *Tinct. Martis adftringens*

iſt eine mit Zimmtwaſſer gewürzte Auflöſung des Eiſens in rohem Eſſig.

III. Sauerſtoffſäuren und Eiſenoxyd.

1) Schwefelſaures Eiſenoxyd (*Ferrum ſulphuricum oxydatum* ſ. *Sulphas ferricus.*)

Dieſes Salz wird auf folgende Art erhalten: Man löſt 26 Theile kryſtalliſirtes ſchwefelſaures Eiſenoxydul in der 4 oder 6fachen Gewichtsmenge deſtillirten Waſſers auf, vermiſcht die Auflöſung mit 5 Theilen concentrirter Schwefelſäure, erhitzt dann das Gemiſche in einem geräumigen Gefäſse, welches ein Kolben oder eine Porzellanſchale ſeyn kann, faſt bis zum Sieden und ſetzt demſelben, nach und nach und unter beſtändigem Umrühren mit einem Glasſtabe, kleine Portionen mäſsig verdünnter Salpeterſäure (von 1,24 ſpec. Gewichte) hinzu, ſo lange als ſich noch Salpetergas oder rothe Dämpfe entwickeln und bis ein Tropfen der Flüſſigkeit von *rothem* Eiſencyankalium nicht mehr blau gefällt wird. Das Reſultat iſt eine braungelbe Flüſſigkeit, d. h. eine Auflöſung von ſchwefelſaurem Eiſenoxyd ($FeO^3 + 3SO^3$ oder $\dddot{Fe}\dddot{S}^3$) in Waſſer, welche als Reagens gebraucht wird und wie das Eiſenchlorid zur Bereitung des Eiſenoxydhydrats benutzt werden kann. Sie wird nämlich ſowohl von den reinen als auch von den baſiſchen kohlenſauren Salzen zerſetzt, wobei das Eiſenoxyd mit Waſſer verbunden als Eiſenoxydhydrat gefällt wird. Letzteres löſt ſich, nachdem es mit Waſſer ausgewaſchen und durch Preſſen zwiſchen vielfach zuſammengelegtem Flieſspapier von mechaniſch adhärirendem Waſſer möglichſt befreit worden, ſo daſs es eine ſich bröckelnde Maſſe bildet, ſehr leicht in den meiſten Säuren auf und dient daher zur Darſtellung der Eiſenoxydſalze. Wird die Auflöſung des ſchwefelſauren Eiſenoxyds mit ſchwefelſaurem Kali vermiſcht und zur Kryſtalliſation abgedampft, ſo erhält man *Eiſenalaun* (*Sulphas ferrico-kalicus*), ein Salz, welches in Form, Farbe und Geſchmack dem gewöhnlichen Alaun ſo ähnlich iſt, daſs es phyſiſch von demſelben nicht unterſchieden werden kann. Es iſt wie der Alaun zuſammengeſetzt, beſteht nämlich aus $\dddot{Fe}\dddot{S}^3 + \dot{K}\dddot{S} + 24$ Aq., und unterſcheidet ſich von dieſem chemiſch darin, daſs Alkalien aus ſeiner Auflöſung Eiſenoxyd niederſchlagen. Da der Eiſenalaun kryſtalliſirbar, trocken und luftbeſtändig iſt und ſich leicht pulveriſiren läſst, ſo könnte man denſelben, wenn man ihn als Arzneimittel anwenden wollte, in Pulver- und Pillenform geben.

2) Eſſigſaures Eiſenoxyd. *Ferrum aceticum oxydatum.*

Synonyme. Acetas ferricus.

Darſtellung. Das eſſigſaure Eiſenoxyd kann nicht in ſtarrer, ſondern nur in flüſſiger Form darge-

ſtellt werden. Es wird nach der von *Klaproth* (ſ. *Gehlen* in Berliner Jahrbuch f. Pharmacie 1803 S. 255 ff.) gegebenen Vorſchrift Behufs der Darſtellung der ätheriſchen Eiſentinktur auf folgende Art bereitet. Man verdünnt eine Auflöſung von Eiſenchlorid oder ſchwefelſaurem Eiſenoxyd mit vielem Waſſer und vermiſcht dieſelbe, unter fleiſsigem Umrühren, ſo lange mit Aetzkali- oder Aetznatronlauge (oder mit einer Auflöſung von kohlenſäuerlichem Natron), bis kein Niederſchlag mehr erfolgt, d. h. bis eine kleine abfiltrirte Probe der Flüſſigkeit auf Zuſatz von Alkalilauge nicht mehr oder nur noch ſchwach getrübt wird, wobei aber ein Ueberſchuſs von Alkali ſorgfältig vermieden werden muſs, weil ſonſt eine in Eſſigſäure nur ſchwer auflösliche Verbindung von Eiſenoxyd mit dem Alkali entſteht (ſ. *Kodweiſs* in *Geiger's* Magazin Bd. 20. S. 121). Man ſammelt den Niederſchlag auf einem Filter von Druckpapier, wäſcht denſelben zu wiederholten Malen oder ſo lange mit deſtillirtem Waſſer aus, bis dieſes ganz geſchmacklos abläuft, bringt ihn dann zwiſchen vielfaches Flieſspapier und preſst ihn, unter öfterer Erneuerung des Fliesspapiers ſo lange, bis dieſes nicht mehr genäſst wird und der Niederſchlag als eine zwar noch feuchte, aber das Papier nicht mehr näſſende, bröckliche Maſſe erſcheint. Dieſes ſo erhaltene, noch feuchte Eiſenoxydhydrat trägt man in kleinen Antheilen und unter fleiſsigem Umrühren in concentrirten Eſſig (ſ. S. 448 u. 449) ein, und nur wenn die Auflöſung des erſten Antheils erfolgt iſt, ſetzt man einen neuen zu, und fährt damit ſo lange fort, als noch etwas aufgelöſt wird. Die Auflöſung erfolgt ſchon bei gewöhnlicher Temperatur und wird durch das Umrühren, ſo wie auch durch ſehr gelinde Wärme beſchleunigt. Zur Auflöſung des aus 1 Theil metalliſchen Eiſens gewonnenen Eiſenoxydhydrats ſind, nach *Bucholz*, gegen 10 bis 12, höchſtens 14 Theile des nach der preuſs. Pharmacopöe bereiteten concentrirten Eſſigs erforderlich.

Die Auflöſung des eſſigſauren Eiſenoxyds ſtellt eine dunkelbraune, faſt undurchſichtige Flüſſigkeit von eſſigſaurem Geruch und von herbſaurem, ſtark eiſenhaften Geſchmack dar. Sie iſt nicht kryſtalliſirbar. Sie wird in der Siedhitze partiell zerſetzt (zerfällt nämlich in baſiſches eſſigſaures Eiſenoxyd, wel-

ches ſich als ein gelbes Pulver ausſcheidet, und in ſaures eſſigſaures Eiſenoxyd, welches aufgelöſt bleibt und durch Abdampfen in eine braune zerflieſsende Gallerte verwandelt wird) und muſs daher kalt bereitet und auch an einem kühlen und dunkeln Orte aufbewahrt werden. Ein Gemiſch von 9 Theilen dieſer Auflöſung, 2 Theilen Alkohol und 1 Theil Eſſigäther ſtellt die *Klaprothiſche Eiſentinktur* (*Tinctura Ferri acetici aetherea*) dar.

Das zum techniſchen Gebrauche, z. B. für Kattundruckereien, beſtimmte, eſſigſaure Eiſenoxyd erhält man, wenn eine Auflöſung von ſchwefelſaurem Eiſenoxyd ſo lange mit einer Auflöſung von eſſigſaurem Bleioxyd vermiſcht wird, bis kein Niederſchlag von ſchwefelſaurem Bleioxyd mehr erfolgt. Die von dem Niederſchlage klar abgegoſſene oder abfiltrirte dunkelbraune Flüſſigkeit enthält des gebildete eſſigſaure Eiſenoxyd aufgelöſt; ſie wird unter dem Namen *eſſigſaure Eiſenbeitze* aufbewahrt.

Prüfung. Die Klaprothiſche Eiſentinktur muſs dunkelbraun, faſt undurchſichtig, aber klar und von 1,02 bis 1,03 ſpec. Gewichte ſeyn. Sie muſs mit Aetzammoniakflüſſigkeit im Ueberſchuſs verſetzt einen reichlichen rothbraunen Niederſchlag (Eiſenoxydhydrat) geben. Die von demſelben abfiltrirte Flüſſigkeit muſs farblos ſeyn und darf in ihrem mit Schwefelſäure angeſäuerten Zuſtande durch Eiſencyankalium nicht röthlich gefällt werden.

3) Aepfelſaures Eiſenoxyd. *Ferrum malicum oxydatum.*

Synonyme. Im rohen Zuſtande: Eiſenextrakt (*Extractum ferri pomatum et cydoniatum*).

Darſtellung. Das reine äpfelſaure Eiſenoxyd wird erhalten, wenn man eine heiſse Auflöſung von äpfelſaurem Kalk mit ſchwefelſaurem Eiſenoxyd niederſchlägt und dann die von dem Gyps abfiltrirte Flüſſigkeit bei gelinder Wärme abdampft. Das Evaporat iſt eine rothbraune, im Waſſer und Alkohol auflösliche, extraktartige Maſſe, welche an der Luft feucht wird. Das zum mediciniſchen Gebrauche beſtimmte Salz wird nach der preuſs. Pharmacopöe auf die Art bereitet, daſs man 1 Theil Eiſen in Form von Nägeln oder (ſpiralförmig gewundenen) Dräthen mit 4 Theilen friſch gepreſstem Safte von reifen abgeſchälten ſäuerlichen Aepfeln mehrere Tage lang unter öf-

term Umrühren digerirt, dann in einem eisernen Gefäfse kocht, bis die Hälfte der Flüssigkeit verdampft ist, diese hierauf durch Coliren von dem Eisen trennt, durch Ruhe sich klären läfst und endlich im Wasserbade zur Extraktdicke abdunstet. — Nach *Michaelis* und *Bucholz* soll man 8 Theile saftige saure Aepfel (oder Quitten) auf dem Reibeisen zu Brei zerreiben, denselben mit 1 Theil reiner Eisenfeile vermengen und das Ganze mehrere Tage oder so lange unter öfterm Umrühren an einem warmen Orte stehen lassen, bis kein Wasserstoffgas mehr entwickelt wird, und eine schwarzbraune, stark eisenhaft schmeckende Masse entstanden ist. Diese Masse soll dann in einem eisernen Gefäfse $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter fleifsigem Umrühren bis zum Sieden erhitzt, hierauf in einem leinenen Sacke ausgeprefst und die dadurch gewonnene Flüssigkeit bis zur Extraktdicke abgedampft werden. Dieses Verfahren scheint zweckmäfsiger als das von der preufs. Pharmacopöe vorgeschriebene zu seyn, und wird daher von den meisten pharmaceutisch-chemischen Schriftstellern empfohlen, aber letzteres ist reinlicher und in seinem Erfolg so sicher, wie jenes, weil die grofse Oberfläche der eisernen Nägel oder des spiralförmig gewundenen Draths dem Aepfelsafte so viele Berührungspunkte darbietet, dafs die in diesem enthaltene Säure sich in kurzer Zeit vollkommen mit Eisen sättigen kann. — Ein reineres und gewifs auch wirksameres Präparat wird, nach *Doebereiner*, erhalten, wenn man den mit Eisen in Berührung gesetzten Aepfelsaft oder Aepfelbrei mit ein wenig gut ausgewaschener Bierhefen vermischt und gähren läfst. Dadurch wird der Aepfelzucker zersetzt und Kohlensäure entwickelt, welche die Oxydation des Eisens befördert und die Bildung des äpfelsauren Eisenoxyds begünstigt. — Das äpfelsaure Eisenextrakt ist eine dunkelgrüne oder schwarzbraune Masse, welche mit der Zeit körnig und krystallinisch wird, an der Luft Feuchtigkeit anzieht und einen süfsen zusammenziehend eisenhaften Geschmack besitzt.

Erklärung. Wenn Eisen, Aepfelsäure und Wasser zusammenkommen, so wird ersteres durch die Säure bestimmt, sich auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers zu oxydiren, wodurch Eisenoxydul gebildet und Wasserstoffgas entwickelt wird. Ersteres verbindet sich mit der Säure zu Eisenoxydulsalz, nimmt aber nachher aus der Luft noch mehr Sauerstoff auf und verwandelt sich in Oxydul-Oxyd,

welches mit der Säure verbunden bleibt und damit das officinelle, extraktive, äpfelsaure Eisensalz bildet. Der Schleim und Eiweifsstoff des Aepfelsaftes werden durch einen Theil des Eisensalzes niedergeschlagen, der Zucker desselben bleibt aber aufgelöst und mit dem Eisensalze vermischt. Er wird jedoch zersetzt (in Alkohol und Kohlensäure verwandelt) und das Eisensalz von ihm befreit, wenn man den Saft durch Hefen in Gährung überführt.

Prüfung und *Anwendung*. Das Aepfelextrakt darf blankes Eisen nicht verkupfern und muss sich im Wasser und Weingeist leicht lösen; bleibt dabei ein Rückstand, so enthält es basisches oder mit Schleim verbundenes Eisensalz, welches jedoch das Präparat nicht verwerflich macht. — Man wendet es als Arzneimittel in Pillenform und Mixturen an. Eine Auflösung von 1 Th. Aepfelextrakt in 6 Th. weinigem Zimmtwasser bildet die *Tinctura Ferri pomata*. Der sogenannte *Stahlwein* (*Vinum chalybeatum*, *martiatum seu ferruginosum*), welchen man durch Digeriren des Rheinweins mit metallischem Eisen (in Drahtform) darzustellen pflegt, kann aus 1 Theil Aepfelextrakt und 50 bis 100 Th. Rheinwein zusammengesetzt werden.

IV. Sauerstoffsäuren und Manganoxyd.

Mangansauerstoffsalze.

Sind nicht officinell. Wird eines derselben verlangt, so vermenge man fein gepulverten Braunstein mit dem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure, erhitze das Gemenge in einer Porzellanschale so lange, bis es nicht mehr schäumt und zu einer Salzmasse erstarrt ist, setze diese dann in einem Schmelztiegel etwa ½ Stunde lang der Rothglühhitze aus, übergiefse die geglühte Salzmasse mit der 8- bis 12fachen Gewichtsmenge kochenden Wassers, filtrire nach einigen Minuten die Flüssigkeit durch Druckpapier und dampfe hierauf das Filtrat bis zum Krystallisationspunkt ab. Beim Abkühlen des Evaporats krystallisirt reines *schwefelsaures Manganoxydul* in grofsen regelmäfsigen, theils farblosen, theils schwach amethistrothen Krystallen. Diese Krystalle, welche aus 1 Atom schwefelsaurem Manganoxydul ($MnO + SO^3$) und 4 Atomen Wasser bestehen, werden auf Fliefspapier getrocknet und unter dem Namen *Manganum sulphuricum oxydulatum* aufbewahrt. Einen Theil derselben löse man in der 8- oder 12fachen Gewichtsmenge kochenden Wassers auf, und vermische die Auflösung mit einer heifsen Auflösung von kohlensäuerlichem Natron so lange, bis kein (weifser) Niederschlag mehr erfolgt. Dieser Niederschlag ist *kohlensaures Manganoxydul*. Man sammle denselben auf einem Filter, wasche ihn mit kochendem Wasser aus, bis dieses geschmacklos abläuft, trockne ihn an einem warmen Orte und hebe ihn dann unter seinem Namen: *Manganum carbonicum oxydulatum* auf. Aus beiden Salzen, dem schwefelsauren und kohlensauren Manganoxydul, können nun die übrigen Mangansauerstoffsalze dargestellt werden. Will man z. B. *phosphorsaures* oder *oxalsaures Manganoxydul* bereiten, so schlägt man eine Auflösung des schwe-

felſauren Mangans mit einem phosphorſauren oder oxalſauren Alkali nieder und behandelt den Niederſchlag, welcher das verlangte Reſultat darſtellt, wie jedes andere durch Präcipitation gewonnene Salz. Oder man löſt das kohlenſaure Mangan in der Säure auf, wenn dieſe mit dem Manganoxydul ein im Waſſer auflösliches Saſz bildet, und dampft die Auflöſung entweder bis zur Trockne oder, wenn das aufgelöſte Salz kryſtalliſirbar iſt, bis zum Kryſtalliſationspunkte ab u. ſ. w.

Der Braunſtein entläſst beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelſäure ſeinen überſchüſſigen Sauerſtoff als Sauerſtoffgas und bildet dann mit dieſer ſchwefelſaures Manganoxydul. Enthält er Eiſenoxyd, was faſt immer der Fall iſt, ſo entſteht gleichzeitig ſchwefelſaures Eiſenoxyd, welches durch nachheriges Glühen der Salzmaſſe wieder zerſetzt wird, ohne daſs dabei das Manganſalz eine Veränderung erleidet. Das Waſſer löſt daher aus der geglühten Maſſe nur reines ſchwefelſaures Manganoxydul auf und läſst das Eiſenoxyd (ſo wie Gyps, Schwerſpath und oft unveränderten Braunſtein) unaufgelöſt zurück.

V. Sauerſtoffſäuren und Zinkoxyd.

1) Kohlenſaures Zinkoxyd. *Zincum carbonicum oxydatum.*

Synonyme. Zinkcarbonat, künſtlicher Galmey. *Carbonas zincicus.*

Darſtellung. Dieſes Salz wird auf die oben S. 164 beſchriebene Art, alſo wie die *Magneſia alba* bereitet. Es erſcheint als ein blendend weiſses lockeres Pulver und beſteht aus 3 Atomen einviertel - kohlenſaurem Zinkoxyd ($= 4ZnO + CO^4$) und 1 Atom Zinkoxydhydrat ($= ZnO + 3Aq.$), iſt daher, ſo wie die *Magneſia alba*, als ein Doppelſalz zu betrachten und durch die chemiſche Formel $3(4ZnO + CO^4) + 4(ZnO + 3Aq.)$ darzuſtellen.

Prüfung und *Anwendung.* Das kohlenſaure Zinkoxyd muſs beim Glühen alle Kohlenſäure (und ſein Waſſer) entlaſſen, dabei eine citronengelbe Farbe annehmen und beim Erkalten wieder blendendweiſs werden. Bleibt es gelb, ſo enthält es Eiſenoxyd. — Man wendet es zur Darſtellung des Zinkoxyds ſ. S. 163—165) und zur Bereitung von pflanzenſauren (z. B. eſſigſauren) Zinkſalzen an.

2) Schwefelſaures Zinkoxyd. *Zincum ſulphuricum.*

Synonyme. Zinkvitriol (*Vitriolum Zinci*), weiſser Vitriol (*Vitriolum album*), Gallitzenſtein. *Gilla Paracelſi. Sulphas zincicus.*

Darstellung. Dieses schon im 14ten Jahrhundert, und vielleicht noch früher, bekannt gewesene Salz wird im Groſsen durch Auslaugen der gerösteten schwefelzinkhaltigen Erze mit Wasser und nachheriges Krystallisiren der abgedampften Lauge gewonnen. Die erhaltenen Krystalle werden dann in ihrem Krystallwasser geschmolzen, abgeschäumt und in Zuckerhutformen ausgegossen, worin man die geschmolzene Salzmasse bis zum Erstarren umrührt. Das auf diese Art gewonnene Salz ist aber nie rein, denn es enthält schwefelsaures Kupfer-, Eisen-, Mangan-, Kadmiumoxyd und darf daher weder als Arzneimittel innerlich, noch zur Bereitung der chemischen Zinkpräparate angewendet werden. Es kann jedoch dadurch, daſs man es mit etwa $\frac{1}{32}$ seines Gewichtes salpetersauren Zinkoxyds oder salpetersauren Ammoniaks schwach glüht, dann in Wasser auflöst und die filtrirte Auflösung mit metallischem Zink oder mit etwas (ungefähr $\frac{1}{50}$) Schwefelcalcium kocht, von den fremdartigen Metalloxyden befreit und durch nachherige Krystallisation in regelmäſsiger Form dargestellt werden.

Das zum medicinischen und pharmaceutisch-chemischen Gebrauche bestimmte schwefelsaure Zinkoxyd wird durch Behandlung des metallischen Zinks mit verdünnter Schwefelsäure bereitet, wobei man genau so, wie bei der Darstellung des schwefelsauren Eisenoxyduls verfährt. Man übergieſst nämlich gröblich zerstückeltes Zink mit seinem gleichen Gewichte, oder ein wenig mehr, concentrirter Schwefelsäure, die zuvor mit ihrer 5fachen Gewichtsmenge Wassers verdünnt worden, und läſst beide Substanzen, das Zink und die verdünnte Säure so lange mit einander in Berührung, bis die Entwickelung von Wasserstoffgas, die anfangs sehr tumultuarisch ist, nach und nach aber schwächer wird, ganz aufhört. Man gieſst dann die Flüssigkeit von dem rückständigen Zink ab, setzt dieselbe noch 24 Stunden lang mit einer neuen Menge metallischen Zinks in Berührung, damit die etwa aufgelösten fremdartigen Metalle, wie z. B. Kupfer und Kadmium, niedergeschlagen werden, und befördert sie hierauf, nachdem sie filtrirt worden, durch Verdampfen in einer Porzellanschale zur Krystallisation. Das krystallisirte Salz enthält immer etwas schwefelsaures Eisenoxydul, welches dadurch entfernt

werden kann, daſs man das Salz in der dreifachen Gewichtsmenge Chlorwaſſers kalt auflöſt und die Auflöſung mit etwas kohlenſaurem Zinkoxyd digerirt, wodurch das Eiſenoxydul bis zum Maximum oxydirt und als Eiſenoxyd gefällt wird. Die ſo behandelte und nachher filtrirte Auflöſung giebt dann beim Verdampfen ein reines Zinkſalz und zuletzt eine Mutterlauge, welche etwas Chlorzink enthält und auf kohlenſaures Zinkoxyd benutzt werden kann. Setzt man die Auflöſung des ſchwefelſauren Zinkoxyds mit Platinblech und dieſes mit einem Stücke metalliſchen Zinks in Berührung, ſo wird alles in derſelben enthaltene Eiſenoxydul reducirt und auf das Platinblech metalliſch niedergeſchlagen.

Erklärung. Wenn Schwefelzink unter dem Zutritte der Luft geröſtet wird, ſo nimmt 1 Atom deſſelben aus dieſer 4 Atome Sauerſtoff auf und verwandelt ſich in ſchwefelſaures Zinkoxyd ($ZnS + 4\,O = ZnO + SO^3$). Die Bildung dieſes Salzes durch Behandlung des Zinks mit Schwefelſäure iſt oben S. 13 erklärt. — Beim Glühen des ſchwefelſauren Zinkoxyds mit einem ſalpeterſauren Salze und bei Behandlung ſeiner Auflöſung mit Chlorwaſſer und Zinkoxyd werden das Eiſen - und Manganoxyd bis zum Maximum oxydirt, dadurch unauflöslich gemacht und ſo von dem Zinkſalze geſchieden. — Die Abſcheidung des Kupfers und Kadmiums aus der Auflöſung durch metalliſches Zink iſt Folge der groſsen Affinität des Zinks zum Sauerſtoff und des Zinkoxyds zu den Säuren. Das Schwefelcalcium verwandelt die Oxyde dieſer Metalle (und auch einen Theil Zinkoxyd) in Schwefelmetalle, welche ſich als ſolche ausſcheiden; das Calcium nimmt den Sauerſtoff der Oxyde auf und tritt dann als Kalk an die von dieſen verlaſſene Schwefelſäure, damit Gyps bildend, welcher ſich wegen ſeiner ſchweren Löslichkeit ausſcheidet.

Eigenſchaften. Das ſchwefelſaure Zinkoxyd kryſtalliſirt in der Form des Bitterſalzes. Die Kryſtalle, welche, wie die des Bitterſalzes, farblos und durchſichtig ſind, haben einen glaſigen Bruch, ſchmecken zuſammenziehend und unangenehm metalliſch, verwittern in trockner Luft auf der Oberfläche, zerflieſsen in der Wärme in ihrem Kryſtallwaſſer, welches allmählig entweicht, wo zuletzt eine weiſse Salzmaſſe, *calcinirter weiſser Vitriol* genannt, zurückbleibt, und löſen ſich in $2\frac{1}{2}$ Theilen kalten und in weniger als ihrem gleichen Gewichte heiſsen Waſſers auf. Die Auflöſung wird von den reinen und kohlenſauren Alkalien weiſs niedergeſchlagen; ein Ueberſchuſs von reinem Alkali löſt den gebildeten Nieder-

ſchlag wieder auf. Wird die Auflöſung anhaltend mit Zinkoxyd digerirt oder mit weniger Aetzkalilauge vermiſcht, als zu ihrer totalen Zerſetzung nöthig iſt, ſo bildet ſich *baſiſch-ſchwefelſaures Zinkoxyd*, welches ſich als ein weiſses voluminöſes, in kaltem Waſſer unauflösliches Pulver ausſcheidet. Daſſelbe löſt ſich in gewiſſem Grade in kochendem Waſſer auf und ſcheidet ſich daraus beim Erkalten in glänzenden Blättchen ab, welche ſich weich anfühlen und wie Talkpulver auf der Haut ausgeſtrichen werden können. *Berzelius* glaubt, daſs dieſes Salz wegen ſeiner zarten Beſchaffenheit verdiene, als äuſserliches Mittel angewendet zu werden. Das kryſtalliſirte neutrale ſchwefelſaure Zinkoxyd beſteht aus 1 Atom ſchwefelſaurem Zinkoxyd ($ZnO + SO^3 = 80{,}25$) und 7 Atomen Waſſer, iſt alſo $ZnO + SO^3 + 7\,Aq. = 143{,}25$.

Prüfung. Die Auflöſung des reinen ſchwefelſauren Zinkoxyds darf von Hydrothionwaſſer nur milchig getrübt oder weiſs gefällt, aber weder gelb noch braun oder ſchwarz tingirt, oder niedergeſchlagen, und von Gallustinktur nicht gefärbt werden.

3) Eſſigſaures Zinkoxyd. *Zincum aceticum.*

Bildung. Dieſes Salz entſteht, 1) wenn concentrirter Eſſig mit Zinkoxyd geſättigt oder mit metalliſchem Zink digerirt wird, ſo lange, bis keine Entwickelung von Waſſerſtoffgas mehr bemerkbar iſt, und 2) wenn eine Auflöſung von eſſigſaurem Bleioxyd durch metalliſches Zink zerſetzt oder mit ſchwefelſaurem Zinkoxyd niedergeſchlagen wird. Die Verbindung (der Eſſigſäure mit dem Zinkoxyd) bleibt in dem vorhandenen Waſſer aufgelöſt und kryſtalliſirt beim Verdampfen deſſelben in farbloſen perlmutterglänzenden 6ſeitigen Blättchen, welche luftbeſtändig ſind, herb metalliſch ſchmecken und ſich leicht im Waſſer auflöſen. —

Erklärung. Der Prozeſs der Bildung des eſſigſauren Zinkoxyds durch die angegebene Behandlung des eſſigſauren Bleioxyds wird durch die Formeln: $(PbO + \overline{A}) + Zn = (ZnO + \overline{A}) + Pb$ und $(PbO + \overline{A}) + (ZnO + SO^3) = (ZnO + \overline{A}) + (PbO + SO^3)$ erklärt, woraus zugleich hervorgeht, daſs dabei in dem einen Falle metalliſches Blei, im andern aber ſchwefelſaures Bleioxyd ausgeſchieden wird. Das ausgeſchiedene Blei ſtellt eine metalliſche Vegetation

dar, welche unter dem Namen *Bleibaum* (*Arbor Saturni*) bekannt ist. Eine filtrirte Auflösung von 1 Theil Bleizucker in 12 bis 24 Theilen Wasser giebt, wenn sie mit einer Zinkstange in Berührung gesetzt und mehrere Tage lang in ruhigem Contact erhalten wird, den schönsten Bleibaum.

Oleinsaures Zinkoxyd (*Zincum oleacicum*), welches durch Vermischen einer Auflösung von Oelseife mit aufgelöstem schwefelsauren oder essigsauren Zinkoxyd als ein weisser, bei + 100° Cels. schmelzender, Niederschlag erhalten wird, hat noch keine medicinische Anwendung als äusserliches Mittel gefunden.

Kadmiumsauerstoffsalze. Diese Salze werden auf dieselbe Weise wie die Zinksalze dargestellt. Hat man metallisches Kadmium, so löse man dieses in verdünnter Salpetersäure auf und fälle die Auflösung mit halbkohlensaurem Natron, wodurch *kohlensaures Kadmiumoxyd* ($= 2CdO + CO^4$) gewonnen wird, welches zur Bildung aller Kadmiumsalze angewendet werden kann.

Zinnsauerstoffsalze sind nicht officinell. Wird eins derselben verlangt, so fälle man eine heisse Auflösung von Zinnchlorür mit einer heissen Auflösung von halbkohlensaurem Natron, wodurch Zinnoxydulhydrat (nicht kohlensaures Zinnoxydul, denn die Kohlensäure verbindet sich mit keinem Oxyde, welches amphoterer oder acider Natur ist) erhalten wird, und löse dasselbe, nachdem es mit kochendem Wasser ausgewaschen worden, noch feucht in der zur Bildung des verlangten Salzes dienenden Säure auf.

Antimonsauerstoffsalze. Die Bereitung einiger dieser Salze findet man beschrieben oben S. 158 — 169, 569 und 571.

VI. Sauerstoffsäuren und Kupferoxyd.

1) Salpetersaures Kupferoxyd. *Cuprum nitricum oxydatum.*

Synonyme. Kupfersalpeter. *Nitras cupricus.*

Darstellung. Dieses Salz ist zwar nicht officinell, ist aber ein Bestandtheil des *Augensteins* (*Lapis divinus s. Cuprum aluminatum*), welcher durch rasches Schmelzen von gleichen Theilen Kupfervitriol, Salpeter und Alaun (in dem Krystallwasser dieser Salze) und schnelles Ausgiessen der (mit etwas Kampher vermischten) fliessenden Masse auf ein kaltes Blech erhalten wird. Man gewinnt es als Nebenprodukt bei der Reinigung des Silbers durch Kupfer (s. S. 72) und erhält es direkt, wenn metallisches Kupfer mit mässig verdünnter Salpetersäure in Berührung gesetzt wird. Diese Säure oxydirt das Kupfer schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sie zum Theil zu Salpetergas reducirt wird, welches entweicht, während das gebildete Kupferoxyd sich mit der übrigen (unzersetzten) Säure zu salpetersaurem Kupferoxyd verbindet, welches aus seiner concentrirten Auflösung in lasurblauen 4seitigen Säulen, die an der Luft zerfliessen und da-

her leicht auflöslich in Waſſer ſind, kryſtalliſirt. Dieſes Salz wird von (überſchüſſiger) Aetzammoniakflüſſigkeit zu einer intenſivblauen Flüſſigkeit aufgelöſt, welche beim Abdampfen bis zur Trockne mit Knall verbrennt und das Gefäſs zerſchlägt.

2) Kohlenſaures Kupferoxyd. *Cuprum carbonicum.*

Vorkommen und *Bildung.* Von dieſem Salze giebt es 2 Arten: halbkohſenſaures und kohlenſaures Kupferoxyd. Erſteres, welches 2 CuO^2 + CO^4 + 2 Aq iſt, findet ſich natürlich als *Malachit* und wird künſtlich erhalten, wenn die Auflöſung von einem Kupferoxydſalz mit einem halbkohlenſaurem Alkali niedergeſchlagen wird; letzteres, welches CuO^2 + CO^4 iſt, hat noch nicht künſtlich dargeſtellt werden können, kommt aber natürlich und mit Kupferoxydhydrat zu einem Doppelſaſze verbunden, als *Kupferlaſur* vor. Die Goldſcheider in London verſtehen die Kunſt, dieſe Verbindung künſtlich nachzumachen, und bringen das Fabrikat unter dem Namen *Mineral- oder Bergblau* in den Handel. — Der *Kupferroſt* (*Grünſpan*), welcher ſich auf der Oberfläche des der feuchten Luft ausgeſetzten Kupfers bildet, iſt 2 CuO^2 + CO^4 + 2 Aq., alſo amorpher Malachit. Wird dieſes Salz, welches, wenn es durch Präcipitation bereitet worden, den Namen *Mineralgrün* führt, mit Waſſer gekocht, ſo nimmt es eine ſchwarze oder dunkelbraune Farbe an und verliert ſein Waſſer, aber nicht ſeine Kohlenſäure. — Das nach *Pelletier's* Methode durch Fällung des ſalpeterſauren Kupferoxyds mit Kalkmilch dargeſtellte Mineralblau iſt Kupferoxydhydrat von ſchlechter und blaſsblauer Farbe.

3) Schwefelſaures Kupferoxyd. *Cuprum ſulphuricum.*

Synonyme. Kupfervitriol (*Vitriolum Cupri ſ. Veneris*), blauer oder cypriſcher Vitriol (*Vitriolum coeruleum ſ. de Cypro*). *Sulphas cupricus.*

Darſtellung. Dieſes Salz wird fabrikmäſsig durch Röſten (Oxydation) des künſtlich bereiteten Schwefelkupfers, Auslaugen der geröſteten Verbindung mit Waſſer und Abdampfen der Lauge zur Kryſtalliſation dargeſtellt. Im Kleinen wird daſſelbe auf folgende Art bereitet. Man übergieſst 1 Theil Kupferſpähne in einer Retorte mit einer Miſchung aus 3 Theilen concentrirter Schwefelſäure und 1 Theil deſtillirtem Waſſer, ſetzt die (mit einer knieförmig gebogenen Glasröhre verbundene) Retorte in ein Sandbad und erhitzt dieſes durch untergelegtes Kohlenfeuer nach und nach bis zu der Temperatur, bei welcher Kupfer und Säure auf einander wirken. Dieſe Reaction

kündigt ſich an durch ſiedende Bewegung der Flüſſigkeit und durch die Entwickelung von ſchwefeliger Säure, welche man in eine, zum Theil mit kaltem Waſſer gefüllte, unlutirt angelegte Vorlage ſtrömen und ſich verdichten läſst. Das Feuer wird ſo lange unterhalten, als ſich ſchwefelige Säure entwickelt und bis die Maſſe in der Retorte völlig trocken geworden iſt. Man übergieſst dieſelbe, nach dem Erkalten der Retorte, mit 4 bis 6 Theilen heiſsen deſtillirten Waſſers, erwärmt das Ganze wieder bis zum Sieden, damit das gebildete Salz aufgelöſt wird, filtrirt dann die heiſse Auflöſung durch Druckpapier in eine Porzellanſchale, und ſtellt das blaue Filtrat zum Kryſtalliſiren an einen kühlen Ort. Nach etwa 24 Stunden findet man ſchwefelſaures Kupferoxyd in ſaphirblauen Kryſtallen angeſchoſſen. Man trennt dieſelben von der überſtehenden Flüſſigkeit und trocknet ſie auf Flieſspapier. Die abgegoſſene Flüſſigkeit verdampft man bis auf die Hälfte ihres Umfangs und überläſst ſie dann wieder der Kryſtalliſation, was man ſo oft wiederholt, als noch reine Kryſtalle erhalten werden. Man gewinnt auf dieſe Art aus 1 Th. metalliſchem Kupfer nahe 3,9 Theile Kupfervitriol. — Bei der oben S. 71 beſchriebenen Scheidung des Silbers vom Kupfer wird der Kupfervitriol als Nebenprodukt gewonnen.

Erklärung. Das Schwefelkupfer (CuS) wird beim Röſten unter dem Zutritte der Luft oxydirt und dadurch in ſchwefelſaures Kupferoxyd und Kupferoxydul verwandelt. Erſteres löſt ſich beim Auslaugen in dem Waſſer auf, letzteres aber bleibt unaufgelöſt zurück (und wird wieder durch Behandlung in hoher Temperatur in Schwefelkupfer u. ſ. w. verwandelt). — Wird Kupfer mit ſchwach verdünnter Schwefelſäure erhitzt, ſo oxydirt es ſich auf Koſten eines Theils der letztern und verwandelt dieſen in ſchwefelige Säure, welche gasförmig entweicht, während das Kupferoxyd ſich im Bildungsmomente mit der unzerſetzten Schwefelſäure zu ſchwefelſaurem Kupferoxyd verbindet, welches im waſſerfreien Zuſtande eine ſchmutzigweiſse Maſſe darſtellt, die ſich im heiſsen Waſſer zu einer blauen Flüſſigkeit auflöſt und beim Erkalten derſelben in mit Kryſtallwaſſer begabten ſaphirblauen Kryſtallen anſchieſst.

Eigenſchaften. Das ſchwefelſaure Kupferoxyd kryſtalliſirt aus ſeiner Auflöſung im Waſſer in ſchönen blauen rhomboidalen Säulen von 2,2 ſpec. Gewichte, welche luftbeſtändig ſind, und ſich in 4 Theilen kalten und 2 Theilen kochenden Waſſers auf-

löſen (nach *Brandes* und *Gruner* löſt kaltes Waſſer mehr als $\frac{1}{4}$ und kochendes Waſſer das doppelte Gewicht von dieſem Salze auf). An warmer Luft beſchlägt das Salz mit einem weiſsen Pulver und bei einer Temperatur von + 40° bis 50° Clſ. verliert es nach und nach ſein Kryſtallwaſſer, wird dabei weiſs und zerfällt zu Pulver. In ſtärkerer Hitze ſchmilzt es und verwandelt ſich zuletzt in eine weiſse Salzmaſſe, welche waſſerfreies ſchwefelſaures Kupferoxyd ($= CuO^2 + 2SO^3$) iſt. In anfangender Weiſsglühhitze zerfällt es in Sauerſtoffgas, ſchwefelige Säure und Kupferoxyd. Das kryſtalliſirte Salz beſteht aus 1 Atom Kupferoxyd, 2 Atomen Schwefelſäure und 10 Atomen Waſſer, ſeine chemiſche Formel iſt daher $CuO^2 + 2SO^3 + 10Aq$ ($\dot{Cu}\ddot{S}^2\dot{H}^{10}$) und ſein Atomengewicht = 250 oder, auf 1 Atom Säure reducirt, = 125.

Schwefelſaures Ammoniak-Kupfer. Cuprum ſulphurico-ammoniatum.

Das ſchwefelſaure Kupferoxyd (und faſt jedes Kupferſalz) wird von Aetzammoniakflüſſigkeit anfangs gefällt, nachher aber bei einem Ueberſchuſs von Ammoniak, zu einer intenſiv dunkelblauen Flüſſigkeit aufgelöſt, aus welcher ſowohl in der Kälte als auch beim Uebergieſsen mit Alkohol ein Doppelſalz in azurblauen Kryſtallen anſchieſst. Dieſes Salz iſt officinell und bekannt unter dem Namen *Cuprum ammoniacale*. Um daſſelbe zu bereiten, zerreibt man eine beliebige Menge kryſtalliſirtes ſchwefelſaures Kupferoxyd zu Pulver, ſchüttet dieſes in ein Glas und ſetzt allmählig und unter beſtändigem Umſchütteln ſo viel Aetzammoniakflüſſigkeit hinzu, bis das ganze Salz zu einer klaren dunkelblauen Flüſſigkeit aufgelöſt iſt, wozu von letzterm ungefähr 3 bis 4 mal ſo viel, als das Gewicht des Kupferſalzes beträgt, erforderlich ſeyn wird. Man filtrirt dann die dunkelblaue Auflöſung, gieſst dieſelbe in ein etwas hohes Glas und übergieſst ſie mit ihrem gleichen Volumen höchſtrectificirten Weingeiſtes ſo, daſs dieſer über der Auflöſung ſtehen bleibt, worauf man das Ganze ruhig ſtehen läſst. Der Alkohol entzieht der Auflöſung nach und nach den gröſsten Theil ihres Waſſers und beſtimmt das aufgelöſte Salz, ſich allmählig auszuſcheiden. Man wird daher nach 12 bis 24 Stunden eine bedeutende Menge groſser, $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll langer Kryſtalle von ge-

ſättigt himmelblauer Farbe angeſchoſſen und die Flüſſigkeit faſt ganz entfärbt finden; dieſe Kryſtalle ſind das verlangte Präparat. Man trennt ſie von der überſtehenden Flüſſigkeit (welche beim Abgieſsen oder beim Schütteln oft noch eine anſehnliche Menge des blauen Salzes in kleiner kryſtalliniſcher Form fallen läſst), trocknet ſie möglichſt ſchnell zwiſchen Druckpapier an einem luftigen oder nur mäſsig warmen Orte und bewahrt ſie in einem mit Glasſtöpſel verſehenen und mit ſchwarzem Papier umwickelten Glaſe zum Gebrauche auf. Aus der abgegoſſenen Flüſſigkeit, welche aus Alkohol und Waſſer beſteht und ſchwefelſaures Ammoniak aufgelöſt enthält, kann der Alkohol gelegentlich wieder abdeſtillirt werden. — Dieſes Doppelſalz bildet azurblaue geſchobene 4ſeitige Säulen, welche ziemlich luftbeſtändig ſind, an warmer Luft aber, unter Verluſt von Ammoniak, zu einem grünen Pulver zerfallen. Sie löſen ſich leicht im Waſſer auf, aber die Auflöſung wird durch ſtarke Verdünnung zerſetzt, wobei ſich baſiſches ſchwefelſaures Kupferoxyd niederſchlägt und ſchwefelſaures Ammoniak mit überſchüſſigem Ammoniak in dem Waſſer aufgelöſt bleibt. Die Beſtandtheile dieſes Doppelſalzes ſind nach *Berzelius* 1 Atom Kupferoxyd, 2 Atome Schwefelſäure, 4 Atome Ammoniak und 2 Atome Waſſer, iſt alſo wahrſcheinlich aus 2 Atomen ſchwefelſaurem Ammoniumoxyd $= 2\,(H^4NO + SO^3)$ und 1 Atom Kupferoxyd-Ammoniak $(= CuO^2 + 2\,H^3N)$ zuſammengeſetzt. *Brandes* fand in ihm CuO^2, $2\,SO^3$, $3\,H^3N$ und 3 Aq.

Prüfung. Das ſchwefelſaure Kupferoxyd kann mit ſchwefelſaurem Eiſen- und Zinkoxyd verunreinigt ſeyn. Wird es auf die eben beſchriebene Art in Aetzammoniakflüſſigkeit aufgelöſt, ſo ſcheidet ſich das Eiſenoxyd aus und bleibt unaufgelöſt zurück. Das Zinkoxyd wird entdeckt, wenn man in die Auflöſung des Kupfervitriols ſo lange Hydrothionſäuregas ſtrömen läſst, bis alles Kupfer zu Schwefelkupfer niedergeſchlagen iſt, die von dem Niederſchlage abfiltrirte waſſerklare Flüſſigkeit mit halbkohlenſaurem Natron ſchwach überſättigt und bis zum Sieden erhitzt, wo dann das Zinkoxyd, wenn es vorhanden iſt, als eine weiſse pulverige Materie ausgeſchieden wird. — Das ſchwefelſaure Ammoniakkupfer muſs azurblau (nicht hellblau oder bläulich grün) ſeyn, ſich vollſtändig in einer kleinen Menge deſtillirten Waſſers auflöſen, und beim Vermiſchen mit Kaliauflöſung ſtark ammoniakaliſch riechen.

Anwendung. Beide Salze werden als Arzneimittel innerlich und äuſserlich, jedoch nur ſelten, und weil ſie gif-

tig wirken, in ſehr geringen Doſen angewendet. Der Kupfervitriol dient zur Darſtellung anderer Kupferpräparate und wird ſehr häufig techniſch, z. B. in den Färbereien u. ſ. w. benutzt.

Arſenigſaures Kupferoxyd, *Scheele'ſches Grün* genannt, ein ſehr ſchönes gelbgrünes Pulver, welches als Malerfarbe gebraucht und zu dieſem Behuf durch Präcipitation einer heiſsen verdünnten Auflöſung von Kupfervitriol mit einer Auflöſung von arſenigſaurem Kali (bereitet aus 1 Theil arſeniger Säure und 2,9 Th. calcinirter Potaſche) dargeſtellt wird. Dieſe Verbindung, welche ſich auch bildet, wenn ſchwefelſaures Ammoniak-Kupfer mit aufgelöſter arſeniger Säure in Berührung kommt, iſt nicht officinell, darf aber, als Reſultat dieſer Reaction, dem jungen pharmaceutiſchen Chemiker nicht unbekannt ſeyn.

4) Eſſigſaures Kupferoxyd. *Cuprum aceticum.*

Synonyme. *Acetas cupricus*, kryſtalliſirter oder deſtillirter Grünſpan, Grünſpanblumen (*Viride aeris cryſtalliſatum*).

Darſtellung und *Eigenſchaften*. Man bereitet dieſes Salz fabrikmäſsig, indem man Kupferoxyd oder Grünſpan in kochendem deſtillirten Eſſig auflöſt und die filtrirte Auflöſung zur Kryſtalliſation abdampft, wo dann das Salz in ſchönen dunkelgrünen abgeſtumpften 4ſeitigen Pyramiden anſchieſst. Man erhält dieſes Salz auch, jedoch von anderer Farbe und Form, wenn man eine Auflöſung von Kupfervitriol ſo lange in eine Auflöſung von eſſigſaurem Bleioxyd gieſst, bis kein Niederſchlag mehr erfolgt (wodurch, in Folge eines Austauſches der Beſtandtheile beider Salze, ſchwefelſaures Bleioxyd und eſſigſaures Kupferoxyd gebildet werden) und dann die von dem Niederſchlage abfiltrirte Flüſſigkeit durch Verdunſten zur Kryſtalliſation befördert. — Die Kryſtalle des eſſigſauren Kupferoxyds verwittern an der Luft oberflächlich, indem ſie ſich mit einem grünſpanfarbigen Ueberzuge bedecken, löſen ſich in 18 bis 19 Theilen kalten und 5 Theilen kochenden Waſſers (und auch im Weingeiſt) auf, ſchmecken zuſammenziehend, widerlich metalliſch, brennen in offenem Feuer mit ſchön grüner Flamme und werden durch trockne Deſtillation vollkommen zerſetzt, wobei ſie in Waſſer, Kohlenſäure und Kohlenoxydgas, Eſſigſäure und Kupfer (mit Kohle vermengt) zerfallen; 16 Unzen Salz liefern, nach *Berzelius*, 3 (?) Unzen Waſſer (welches durch die Reaction des Sauerſtoffs des Oxyds und des Waſſerſtoffs der Säure erzeugt wird), 6½ Unzen Eſſigſäure

(*Grünſpanſpiritus*), die durch Umdeſtilliren zu 5½ Unzen vermindert wird, 1 Unze gasförmiger Stoffe und 5½ Unzen kohlenhaltiges Kupfer. Das kryſtalliſirte Salz beſteht aus 1 Atom Kupferoxyd, 2 Atomen Eſſigſäure und 2 Atomen Waſſer ($= CuO^2 + 2\overline{A} + 2 Aq.$ oder $\ddot{Cu}\overline{A}^2 \dot{H}^2 = 200$).

Anwendung. Das (neutrale) eſſigſaure Kupferoxyd wird zum Malen, in der Färberei und zur Bereitung des Grünſpanſauerhonigs und des Radicaleſſigs (ſ. S. 443 Geſchichte der Eſſigſäure) benutzt.

Baſiſche eſſigſaure Kupferſalze. Die Eſſigſäure verbindet ſich mit dem Kupferoxyd nach *Berzelius* (ſ. *Poggendorff's* Annal. Jahrg. 1824. St. 11. S. 233) in 5 verſchiedenen Verhältniſſen und bildet damit

1) neutrales eſſigſaures Kupferoxyd	$= \ddot{Cu}\overline{A}^2 + 2 Aq.$
2) blauen Grünſpan	$= \ddot{Cu}\overline{A} + 6 Aq.$
3) ein auflösliches baſiſches Salz	$= \ddot{Cu}^3\overline{A}^4 + 12 Aq$
4) ein unauflösliches baſiſches Salz	$= \ddot{Cu}^3\overline{A}^2 + 3 Aq.$
5) ein ſchwarzes oder braunes baſiſches Salz	$= \ddot{Cu}^{24}\overline{A} + 12 Aq.$

Von dieſen 5 Verbindungen ſind nur die erſte, welche wir ſo eben beſchrieben haben, und die zweite officinell. Dieſe, nämlich der *Grünſpan*, wird fabrikmäſsig bereitet, indem man erhitzte Kupferbleche mit Weinträſtern, welche in ſaurer Gährung begriffen ſind, ſchichtet und 3 bis 6 Wochen lang damit in Berührung läſst, worauf man den durch gemeinſchaftliche Wirkung des Sauerſtoffs der Luft und der Eſſigſäure gebildeten Grünſpan, nachdem derſelbe durch Näſſen mit Waſſer (oder Eſſig) aufgeweicht worden, mit einem kupfernen Meſſer abkratzt, in Formen drückt oder in weiſslederne Säcke füllt, und hierauf trocknet. Dieſes in Montpellier übliche Verfahren der Grünſpanbereitung findet ſich ausführlich beſchrieben von *Chaptal* in *Scherer's* allgem. Journ. der Chemie Bd. 4. S. 354 ff. In Grenoble wird der Grünſpan durch oft wiederholtes Beſpritzen des Kupfers mit Eſſig, und in Schweden auf die Art bereitet, daſs man Kupferplatten zwiſchen in Eſſig getauchtes dickes Tuch aufſchichtet, wodurch ein Grünſpan von grüner Farbe erhalten wird. Der Prozeſs der Bildung deſſelben dauert immer ſehr lange, könnte aber vielleicht ſehr beſchleunigt werden, wenn man das Kupfer mit kleinen Platin- oder Silberplatten (Platindukaten oder Silberthalern) in Berührung brachte und ſo den poſitivelektriſchen Zuſtand, in welchem es ſchon durch die Eſſigſäure verſetzt wird, möglichſt ſteigerte. — Der Grünſpan kommt im Handel als eine feſte, zuſammengebackene, leicht zerreibliche Maſſe von blauer und grüner Farbe vor; der blaue beſteht aus feinen kryſtalliniſchen Schuppen und giebt ein ſchönes hellblaues Pulver, wogegen der grüne ein mehr erdiges Anſehen hat und nicht ſo kryſtalliniſch erſcheint. Wird der blaue Grünſpan bis zu + 60° Celſ. er-

hitzt, so verändert er, indem er einen Theil seines chemisch gebundenen Wassers verliert, seine Farbe, wird grün, und verwandelt sich dabei in 1 Atom neutrales und 1 Atom unauflösliches basisches essigsaures Kupferoxyd (in $\ddot{Cu}\bar{A}^2 + 2 Aq.$ und in $\ddot{Cu}^3\bar{A}^2 + 3 Aq.$). Bei Behandlung mit einer hinlänglichen Quantität kalten Wassers verwandelt er sich in 1 Atom $\ddot{Cu}\bar{A}^2 + 2 Aq.$, 1 Atom $\ddot{Cu}^3\bar{A}^4 + 12 Aq.$ und 2 Atome $\ddot{Cu}^3\bar{A}^2 + 3 Aq$; bei Behandlung mit kochendem Wasser zerfällt er in neutrales und in schwarzes basisches Salz. *Berzelius* und *Proust* betrachten den blauen Grünspan als eine Verbindung von neutralem essigsauren Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat und Krystallwasser. Hiernach könnte er durch die Formel $\ddot{Cu}\bar{A}^2 + \ddot{Cu} Aq^2 + 10 Aq$ (denn diese ist $= 2 \ddot{Cu}\bar{A} + 6 Aq.$) dargestellt werden. — Der zum pharmaceutischen Gebrauche bestimmte Grünspan sey trocken, von schön blauer oder blaugrüner Farbe, und löse sich in verdünnter Essig- und Schwefelsäure vollständig, oder mit Hinterlassung eines nur geringen Rückstandes, auf.

Arsenigessigsaures Kupferoxyd. Diese unter dem Namen *Schweinfurter Grün*, oder *Mitis*- und *Wienergrün* bekannte Verbindung, welche sich durch die Schönheit ihrer Farbe auszeichnet, wird erhalten, wenn eine Auflösung von 100 Th. essigsaurem Kupferoxyd mit 50 Theilen weissem gepulverten Arsenik gekocht wird, bis sich alles zu einem glänzend grünen krystallinischen Pulver niedergeschlagen hat und die Flüssigkeit farblos erscheint, oder wenn man 1 Th. Grünspan in einem kupfernen Gefässe in reinem Essig warm auflöst, oder in so viel warmem Wasser aufweicht, als nöthig ist, um damit einen dünnen Brei zu bilden, welcher zur Abscheidung der mechanisch eingemengten Unreinigkeiten durch ein Sieb filtrirt wird, dann den so aufgelösten oder aufgeweichten Grünspan nach und nach in eine *kochende* Auflösung von 1 Th. weissem Arsenik giesst und hierauf das Ganze so lange kochen lässt, bis die Flüssigkeit klar und farblos erscheint. Die erhaltene Farbe wird gewaschen und getrocknet. Die chemische Constitution dieses Präparats ist noch nicht erforscht; wahrscheinlich sind die arsenige Säure und die Essigsäure darin mit einander zu einer Doppelsäure verbunden enthalten. Man erhält diese, von *Cadet* (s. *Crell's* chem. Journ. Bd. 3. S. 179) entdeckte und von *Thenard* (s. *Gehlen's* N. allg. Journ. d. Chemie Bd. 4. S 292 ff.) näher untersuchte, Doppelsäure, welche unter dem Namen *Cadet's rauchende* oder *stinkende Flüssigkeit* bekannt ist, wenn ein Gemenge aus gleichen Theilen essigsauren Kalis und gepulverter arseniger Säure in einer mit einer tubulirten Vorlage versehenen Retorte trocken destillirt wird. Die Produkte dieser Destillation sind ein stinkendes, arsenikhaltiges — höchst giftiges — Gas, und eine zähe röthliche, schrecklich stinkende Flüssigkeit, die in freier Luft einen dicken arsenikalischen Rauch ausstösst, zu kochen anfängt und sich endlich (jedoch nicht immer) mit einer purpurrothen Flamme entzündet. Diese Flüssigkeit ist jene Doppelsäure im

wasserfreien Zustande. Dieselbe wirkt auf den thierischen Organismus so zerstörend, und ihr Geruch ist so widerlich und anhaltend, dass kein Chemiker mehr wagt, sie darzustellen.

VII. Sauerstoffsäuren und Wismuthoxyd.

a) Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd. *Bismuthum nitricum.*

Synonyme. Wismuthsalpeter. *Nitras bismuthicus.*

Darstellung. Das salpetersaure Wismuthoxyd entsteht, wenn man metallisches Wismuth und mäsig verdünnte Salpetersäure auf einander wirken läfst, wobei man nach *Bucholz* (und *Dulk*) auf folgende Art verfährt. Man giebt 4 Theile Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht in einen Glaskolben von solcher Capacität, dass derselbe etwa nur bis zum vierten Theil davon erfüllt wird, und trägt hierauf nach und nach ungefähr 1 Theil gröblich zerstofsenes Wismuth in kleinen Antheilen in die Säure, mit der Vorsicht, dass man nicht eher eine neue Portion von demselben einträgt, als bis die vorige sich aufgelöst hat. Geht die Auflösung zuletzt langsam von Statten, so wird dieselbe durch Wärme, welche man bis zum Sieden der Flüssigkeit steigern kann, unterstützt. Löst sich das zuletzt eingetragene Metall nicht mehr auf, oder bildet sich ein pulveriger Niederschlag, so giesst man die Auflösung von dem unaufgelösten Metall in ein anderes Gefäss ab, verdünnt dieselbe mit der Hälfte ihres Gewichtes (oder mit ihrem gleichen Volumen) Wasser und filtrirt sie noch warm durch ausgetrocknetes Druckpapier. Das Filtrat giebt durch Verdunsten neutrales salpetersaures Wismuthoxyd in 4seitigen Prismen und, beim Verdünnen mit Wasser, dasjenige officinelle Präparat, welches bekannt ist unter dem Namen:

b) Niedergeschlagenes salpetersaures Wismuth. *Bismuthum nitricum praecipitatum.*

Synonyme. Basisches salpetersaures Wismuthoxyd (*Subnitras bismuthicus*), Wismuthweiss (*Magisterium Bismuthi. Magisterium Marcasittae. Blanc d' Espagne*).

Darstellung. Um dieses Präparat zu gewinnen, schüttet man in einen geräumigen Kolben oder

in ein grofses Zuckerglas 30 Mal fo viel kaltes deftillirtes Waffer, als die auf die eben befchriebene Art bereitete filtrirte Auflöfung des falpeterfauren Wismuthoxyds am Gewichte beträgt, und giefst dann diefe Auflöfung allmählig und unter fleifsigem Umrühren mit einem Glasftab in jene Quantität Waffer, wodurch fogleich ein weifses zartes Pulver ausgefchieden wird, welches fich bald zu Boden fetzt. Diefes Pulver ift das verlangte, eben genannte officinelle Präparat. Daffelbe wird fo fchnell wie möglich, d. h. fobald es fich zu Boden gefetzt hat, von der überftehenden Flüffigkeit dnrch Abgiefsen und Filtriren getrennt, dann noch einigemal, indem man es vom Filter in ein Glas zurückbringt, mit kaltem deftillirten Waffer ausgewafchen, hierauf wieder auf einem Filter von Druckpapier gefammelt und, nach dem Abtropfen der Flüffigkeit, auf Fliefspapier ausgebreitet, worauf es an einem warmen dunkeln Orte getrocknet, zerrieben nnd in einem mit fchwarzem Papier umwickelten Glafe aufbewahrt wird.

Erklärung. Das Wismuth entzieht der Salpeterfäure Sauerftoff, oxydirt fich und reducirt diefe zu Salpetergas, welches entweicht und an der Luft rothe falpetrigfaure Dämpfe bildet. Das gebildete Wismuthoxyd verbindet fich mit der übrigen Salpeterfäure zu einem kryftallifirbaren Salze, denn $3 Bi + 4 NO^5 = NO^2 + 3 (BiO + NO^5)$. Die Auflöfung deffelben wirkt auf das metallifche Wismuth oxydirend, nimmt das gebildete Oxyd auf und bildet damit ein bafifches Salz, welches fich als ein graues Pulver abfcheidet. Um die Bildung diefes unbrauchbaren Salzes zu verhindern, mufs die Auflöfung, wenn daffelbe erfcheint, fogleich von dem noch unaufgelöften Metall abgegoffen werden. Wird nun die Auflöfung des neutralen falpeterfauren Wismuthoxyds mit vielem Waffer verdünnt, fo zerfällt es in ein faures Salz, welches fich im Waffer auflöft, und in ein überbafifches Salz, welches fich als ein weifses Pulver ausfcheidet. Bleibt diefes mit dem aufgelöften fauren Salze lange in Berührung, fo bildet fich ein kryftallinifches körniges oder nadelförmiges Salz, welches den Niederfchlag verdirbt (unbrauchbar macht); daher mufs man eilen, den Niederfchlag von der überftehenden Flüffigkeit zu trennen. Letztere wird als unbrauchbar weggegoffen.

Eigenfchaften. Der auf die befchriebene Art gewonnene Wismuthniederfchlag erfcheint als ein zartes, blendendweifses Pulver, welches fich unter dem Vergröfserungsglas als ein Haufwerk von höchft feinen, feidenglänzenden Blättchen oder Schuppen darftellt. Es ift gefchmacklos und löft fich nicht, oder doch nur äufserft fchwer, in Waffer, leicht aber und

ohne Aufbrausen in Salpetersäure auf. Beim Erhitzen giebt es salpetrige Säure und Sauerstoffgas aus und hinterläfst reines gelbes Wismuthoxyd. Am Sonnenlichte wird es grau, was nach *Klaproth* von einem Silbergehalte herrühren soll, und von brennbaren Dünsten, besonders aber von Schwefelwasserstoffgas wird es geschwärzt. Es ist, nach *Gronvelle*, aus 4 Atomen Wismuthoxyd und 1 Atom Salpetersäure zusammengesetzt $= 4BiO + NO^5$.

Prüfung. Der Wismuthniederschlag mufs alle die angegebenen Eigenschaften besitzen; darf beim Erhitzen nicht schwarz, oder beim Befeuchten mit Jodtinktur nicht blau gefärbt werden; mufs sich in Salpetersäure leicht und ohne Brausen auflösen und die Auflösung darf von salpetersaurem Silberoxyd, von salpetersaurer Baria und von Schwefelsaure nicht getrübt oder gefällt werden. Galläpfeltinktur mufs die Auflösung orangegelb niederschlagen.

Anwendung. Dieses Präparat wird jetzt innerlich als Arzneimittel gegeben und als Schminke gebraucht. Dient auch zur Darstellung eines chemischreinen Wismuthoxyds (s. S. 17).

Kohlensaures Wismuthoxyd, welches sich als ein weisses, im Wasser unauflösliches Pulver darstellt, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in eine Auflösung von halbkohlensaurem Kali oder Natron tröpfelt, dann den weissen Niederschlag auswäscht und trocknet, wird ebenfalls, aber selten, als Arzneimittel angewendet.

VIII. Sauerstoffsäuren und Bleioxyd.

1) Salpetersaures Bleioxyd. *Plumbum nitricum.*

Synonyme. Bleisalpeter. Nitras plumbicus.

Darstellung. Man erhält dieses Salz, wenn man klein zerschnittenes metallisches Blei unter Mitwirkung gelinder Wärme in, mit 4 bis 6 Theilen Wasser verdünnter, Salpetersäure auflöst und die Auflösung krystallisiren läfst; oder wenn man 7 Theile Mennige mit 2 Theilen concentrirter Salpetersäure und 12 Theilen Wasser übergiefst, das Ganze in einem Glasgefäfse bis zum Sieden erhitzt, dann die Flüssigkeit, welche jetzt eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd darstellt, von dem dabei gebildeten Bleihyperoxyd heifs abfiltrirt und das Filtrat durch freiwilliges Verdunsten zur Krystallisation befördert. Das Salz krystallisirt in regelmäfsigen Tetraëdern oder Octaëdern, welche in $7\frac{1}{2}$ Theilen kalten Wassers auflöslich sind, beim Erhitzen zerknistern und beim Glühen schmelzen, wobei das Salz in Sauerstoffgas, salpetrige Säure und gelbes Bleioxyd zerfällt. Dieses Salz ist $PbO + NO^5$, und enthält kein Krystallwasser. Es dient als Reagens auf Schwefelsäure und Hydrothionsäure.

2) Kohlenſaures Bleioxyd. *Plumbum carbonicum.*

Synonyme. Bleiweiſs (*Cerussa*). *Carbonas plumbicus.*

Darſtellung. Dieſes Salz findet ſich natürlich, als *Weiſsbleierz*, in farbloſen durchſichtigen Kryſtallen und wird Behufs ſeiner techniſchen Anwendung als Malerfarbe im Groſsen bereitet. Die ſeit dem 15ten Jahrhunderte übliche, wahrſcheinlich von einem Alchymiſten erfundene Methode der Fabrikation deſſelben beſteht darin, daſs man ſpiralförmig zuſammen gerollte Bleiplatten (von 6 Fuſs Länge, 6 Zoll Breite und ungefähr 1 Linie Dicke) in mit Bleiplatten leicht bedeckten Töpfen (welche bis auf den vierten Theil ihrer Höhe mit Eſſig gefüllt ſind und Kreuze aus hölzernen Stäben enthalten, worauf die zuſammengerollten Bleiplatten ruhen) bei einer Temperatur von + 40° bis 45° Celſ. mehrere Wochen lang der Einwirkung der mit atmoſphäriſcher Luft vermiſchten Eſſigdämpfe ausſetzt, wodurch das Blei oxydirt, die Eſſigſäure aber zerſetzt und in Kohlenſäure verwandelt wird, welche ſich mit dem Bleioxyd zu Bleiweiſs verbindet. — Jetzt bereitet man in mehrern Ländern das Bleiweiſs aus dem baſiſchen eſſigſauren Bleioxyd: man läſst nämlich in die Auflöſung dieſes Salzes Kohlenſäuregas ſtrömen, ſo lange, bis dadurch kein Niederſchlag mehr bewirkt wird. Die Kohlenſäure verbindet ſich mit dem überſchüſſigen Oxyde des baſiſchen Bleiſalzes und fällt damit als kohlenſaures Bleioxyd nieder, während das neutrale eſſigſaure Bleioxyd, welches dabei gebildet wird, im Waſſer aufgelöſt bleibt. Letzteres wird durch Kochen mit Glätte wieder in baſiſches Salz verwandelt und dieſes aufs Neue mit Kohlenſäuregas niedergeſchlagen, welche Operation immerfort wiederholt wird. Die dazu erforderliche Kohlenſäure erhält man am reinſten und wohlfeilſten aus gährenden Flüſſigkeiten. Dieſe und noch andere Methoden der Bleiweiſsbereitung findet man ausführlich beſchrieben in *Fechner's* Repertor. d. organ. Chemie S. 193 — 205.

Das zum mediciniſchen und chemiſchen Gebrauche beſtimmte kohlenſaure Bleioxyd wird auf die Art bereitet, daſs man Bleizucker in einer hinreichenden Menge deſtillirten Waſſers auflöſt, die Auflöſung filtrirt und mit einer ebenfalls filtrirten Auflöſung von gereinigtem kohlenſäuerlichen Natron niederſchlägt. 1 Th. Bleizucker wird von $\frac{3}{4}$ Th. kryſt. kohlenſäuerlichen Natron

faſt ganz gefällt. Der Niederſchlag wird von der überſtehenden Flüſſigkeit (welche eine Auflöſung von eſſigſaurem Natron darſtellt und auf Eſſigſäure benutzt werden kann) getrennt, zu wiederholten Malen mit reinem Waſſer ausgewaſchen, dann auf Flieſspapier getrocknet und als *reines kohlenſaures Bleioxyd* aufbewahrt. Die Erklärung der Bildung deſſelben auf dieſem Wege iſt oben S. 559 gegeben. 190 Th. Bleizucker und $143\frac{1}{3}$ Th. kryſt. kohlenſäuerliches Natron liefern nach gegenſeitiger Zerſetzung, $133\frac{1}{2}$ Th. kohlenſaures Bleioxyd und $82\frac{1}{3}$ Th. waſſerleeres eſſigſaures Natron.

Eigenſchaften. Das nach der älteſten Methode bereitete kohlenſaure Bleioxyd erſcheint als eine ſchwere, weiſse, zuſammenhängende, leicht zerreibliche Maſſe, welche meiſtens aus über einander geſchichteten Lamellen beſteht, und dann *Schieferweiſs (Ceruſſa in lamellis)* genannt wird. Die zerriebene Maſſe, oder das durch Kohlenſäure oder kohlenſäuerliches Natron bereitete Salz iſt ein ſchweres, weiſses Pulver, welches meiſtens in ſtumpfen Kegeln als *venetianiſches* oder *holländiſches* Bleiweiſs, oder in platten 4eckigen Tafeln als *Kremſerweiſs* im Handel vorkommt. Es iſt geſchmacklos, faſt unlöslich in Waſſer, und wird in der Hitze zerſetzt, wobei es in ſeine Beſtandtheile, welche 2 Atome Bleioxyd und 1 Atom Kohlenſäure ($= 2PbO + CO^4$ oder $\dot{Pb}\ddot{C}$) ſind, zerfällt.

Prüfung. Das kohlenſaure Bleioxyd ſoll von ſehr weiſser Farbe ſeyn und ſich in verdünnter Salpeterſäure vollſtändig und mit Aufbrauſen auflöſen; bleibt dabei ein Rückſtand, ſo iſt es mit Gyps, Schwerſpath oder weiſsem Thon verfälſcht. Die Auflöſung wird bis zur Trockne abgedampft und mit Alkohol digerirt; löſt dieſer aus dem Evaporat eine ſalzige Subſtanz auf, welche nach dem Verdampfen des Alkohols an der Luft zerflieſst, ſo enthält das Bleiweiſs Kreide. 100 Th. des ſcharf ausgetrockneten officinellen kohlenſauren Bleioxyds müſſen beim ſchwachen Glühen in einer kleinen Glaskugel 16,5 Procent am Gewicht verlieren. Iſt der Gewichtsverluſt geringer oder gröſser, ſo darf man annehmen, daſs das Präparat unrein ſey. Das aus metalliſchem Blei durch Eſſigdämpfe erzeugte Bleiweiſs ſoll, nach *Pfaff*, *halbkohlenſaures* Bleioxyd ($4PbO + CO^4$) ſeyn und etwas überbaſiſches eſſigſaures Bleioxyd enthalten.

Schwefelſaures Bleioxyd, ein ſchweres, blendendweiſses, im Waſſer unauflösliches Pulver, welches bei der Darſtellung der Eſſigſäure aus Bleizucker u. ſ. w. als Nebenprodukt erhalten wird, iſt nicht officinell.

Phosphorsaures Bleioxyd (*Plumbum phosphoricum* = $\dot{P}b\ddot{\ddot{P}}$) (welches man neuerlichst als Arzneimittel empfohlen hat) wird erhalten, wenn man 2 Th. Chlorblei (s. S. 341) in einer hinreichenden Menge kochenden destillirten Wassers auflöst und zu der heissen Auflösung eine Auflösung von 1 Th. krystallisirtem phosphorsauren Natron in destillirtem Wasser setzt. Der dadurch gebildete weisse Niederschlag wird mit kochendem Wasser ausgesüsst, an einem schattigen Orte getrocknet und unter obigem Namen zum Gebrauche aufbewahrt. Die von demselben abgegossene Flüssigkeit enthält Chlornatrium und noch etwas Chlorblei aufgelöst. Wird letzteres ganz zersetzt, so entsteht bei einem geringen Ueberschusse von phosphorsaurem Natron ⅜phosphorsaures Bleioxyd, welches sich dem zuerst gefällten neutralen Niederschlage beimengt. — Das phosphorsaure Bleioxyd wird sowohl von Salpetersäure, als auch von Aetzkali- und Aetznatronlauge aufgelöst. Es schmilzt in hoher Temperatur und krystallisirt während des Erkaltens, wobei es im Momente des Erstarrens wieder auf einen Augenblick glühend wird. Es bildet mit salpetersaurem Bleioxyd leicht Doppelsalze und darf daher nicht durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd mit phosphorsaurem Natron dargestellt werden.

3) Essigsaures Bleioxyd.

Die Essigsäure verbindet sich mit dem Bleioxyd in 3 verschiedenen Verhältnissen und bildet damit 1) ein neutrales, 2) ein basisches und 3) ein überbasisches Bleisalz. Von diesen 3 Salzen sind nur die zwei erstern officinell; das dritte ist oft ein zufälliger Bestandtheil des Bleiweisses, und wird auch oft bei der Bereitung des zweiten als Nebenprodukt erhalten.

a) Neutrales essigsaures Bleioxyd. *Plumbum aceticum.*

Synonyme. Bleizucker (*Saccharum Saturni*). *Acetas plumbicus.*

Darstellung. Dieses seit dem 15ten Jahrhundert bekannte Salz wird jetzt in allen Ländern Europa's fabrikmässig bereitet. Man verfährt bei der Darstellung desselben nach zwei verschiedenen Methoden; entweder man setzt dünn ausgewalztes, granulirtes oder gebändertes metallisches Blei in möglichst flachen Gefässen mit destillirtem Essig so in Berührung, dass ein Theil des Bleis unbedeckt und dem Einflusse der atmosphärischen Luft ausgesetzt bleibt, damit es sich auf Kosten des Sauerstoffs derselben oxydire und in dem Essig auflöse, worauf derselbe, wenn er mit Bleioxyd gesättigt ist, zur Krystallisation abgedampft wird, oder

man kocht Bleiglätte (das wohlfeilſte Bleioxyd) mit ſo viel deſtillirtem Branntwein - oder Holzeſſig, als zur Auflöſung derſelben erforderlich iſt, wodurch baſiſches eſſigſaures Bleioxyd gebildet wird, vermiſcht dann die Auflöſung mit ſo viel deſtillirtem Eſſig, daſs ſie ſauer reagirt (das Lackmus röthet), und dampft hierauf die Flüſſigkeit zur Kryſtalliſation ab. Man läſst die concentrirte Auflöſung ſchnell erkalten, damit das Bleiſalz mehr in kleinen, nadelförmigen, als in groſsen, prismatiſchen Kryſtallen anſchieſse, und bringt dann das ſo kryſtalliſirte Salz, nachdem es von der Mutterlauge getrennt, mit etwas deſtillirtem Eſſig abgeſpült und getrocknet worden, in den Handel.

Reinigung. Das im Handel vorkommende eſſigſaure Bleioxyd enthält faſt immer eingemengtes überbaſiſch-eſſigſaures oder kohlenſaures Bleiſalz, und iſt daher nicht ganz auflöslich in reinem Waſſer. Auch enthält es Staubtheile und zuweilen Spuren von eſſigſaurem Kupferoxyd, wovon es befreit werden muſs, wenn es chemiſch oder mediciniſch angewendet werden ſoll. Das einfachſte Verfahren, es zu reinigen, iſt, daſs man es in einer hinreichenden Menge heiſsen deſtillirten Eſſigs, welcher zuvor mit ſeinem gleichen Volumen deſtillirten Waſſers verdünnt worden, auflöſt, die heiſse Auflöſung einige Stunden lang mit Bleiblättchen (Plumbiol) oder Bleidrehſpähnen in Berührung ſetzt, dann filtrirt und hierauf in einer Porzellanſchale kryſtalliſiren läſst. Die von den entſtandenen Kryſtallen abgegoſſene Flüſſigkeit wird aufs Neue mit ihrer gleichen Volumenmenge deſtillirten Eſſigs vermiſcht und durch Abdampfen in einer Porzellanſchale oder einem bleiernen Gefäſse zur Kryſtalliſation befördert, welche Operation ſo oft wiederholt wird, als noch farbloſe Kryſtalle erhalten werden. Sämmtliche Kryſtalle werden auf Flieſspapier ausgebreitet, getrocknet (an einem Orte, wo weder Kohlenſäure, noch ammoniakaliſche Dämpfe ſich entwickeln oder anhäufen können) und unter dem Namen: *gereinigtes eſſigſaures Bleioxyd* (*Plumbum aceticum depuratum*) in gut verſchloſſenen Gläſern an einem dunkeln Orte aufbewahrt.

Erklärung. Metalliſches Blei und deſtillirter Eſſig wirken für ſich nicht auf einander, ſteht aber erſteres gleichzeitig mit atmoſphäriſcher Luft in Berührung, ſo zieht es aus dieſer Sauerſtoff an und löſt ſich dann als Oxyd in der verdünnten Säure auf, wodurch neutrales eſſigſaures Bleioxyd

gebildet wird. Der Prozeſs geht langſam von Statten, kann aber durch Erhöhung des poſitivelektriſchen Zuſtandes des Bleis, indem man dieſes mit Kupfer in Berührung ſetzt, beſchleunigt werden. — Wird Bleioxyd (Glätte) in deſtillirtem Eſſig bis zur völligen Sättigung aufgelöſt, ſo entſteht baſiſches eſſigſaures Bleioxyd ($= 3\,PbO + \overline{A}$), welches durch Vermiſchen mit Eſſig bis zur ſauren Reaction in neutrales Salz ($= PbO + \overline{A}$) verwandelt wird. — Bei der vorgeſchriebenen Reinigung dieſes Salzes wird das demſelben beigemengte kohlenſaure und überbaſiſch - eſſigſaure Bleioxyd mit Eſſigſäure geſättigt und das etwa in der Auflöſung enthaltene eſſigſaure Kupferoxyd durch das metalliſche Blei zerſetzt, wobei ſich das Kupfer metalliſch auf das Blei niederſchlägt.

Die erſte Methode der Fabrikation des Bleizuckers iſt von *Pontier* (ſ. *Vauquelin* in den *Annal. d. Chimie T.* 37. *p.* 268). und *Döbereiner* im Neuen allg. Journ. d. Chemie Bd. 3. S. 702).

Eigenſchaften. Das neutrale eſſigſaure Bleioxyd kryſtalliſirt beim ſchnellen Erkalten ſeiner Auflöſung in Nadeln, beim langſamen Erkalten und bei freiwilliger Verdunſtung aber in groſsen, platten, 4ſeitigen Säulen. Die Kryſtalle ſind farblos, durchſichtig und glänzend; ſchmecken zuckerſüſs und nachher zuſammenziehend; verwittern an trockner Luft; zerfallen im luftleeren Raume über Schwefelſäure zu Pulver, wobei ſie all ihr Kryſtallwaſſer (welches von der Schwefelſäure angezogen wird) verlieren; ſchmelzen in der Hitze ſehr leicht in ihrem Kryſtallwaſſer und löſen ſich bei mittlerer Temperatur in 2 Theilen Waſſer, ſo wie auch im Weingeiſt auf. Das Salz zieht beim Verwittern an trockner Luft Kohlenſäure und Ammoniak an, wodurch es zum Theil ſo zerſetzt wird, daſs es ſich nachher nicht mehr ganz im Waſſer, wohl aber in deſtillirtem Eſſig auflöſt. Wird das durch Schmelzen entwäſſerte Salz der trocknen Deſtillation unterworfen, ſo wird es ganz zerſetzt, giebt dabei eine bedeutende Menge *brenzlichen Eſſiggeiſt* (*Spiritus pyro-aceticus*, von den Alchymiſten *Spiritus Saturni* genannt) — eine farbloſe helle, brennbare Flüſſigkeit von brennendem Geſchmack und eigenthümlichem Geruch nach Pfeffermünz- und Bittermandelöl, welche ſchon bei + 59° Celſ. ſiedet, im Waſſer und Weingeiſt auflöslich iſt und ſich mit Chlor und Salzſäure zu 2 eigenthümlichen Aetherarten verbindet — und hinterläſst kohlenhaltiges Blei als ein ſchwarzgraues Pulver. Mit Schwefelſäure deſtillirt, giebt es Eſſigſäure aus. Seine Auflöſung in Waſſer wird, wie die

eines jeden Bleiſalzes, durch Zink metalliſch, durch Schwefelwaſſerſtoff ſchwarz, durch Schwefelſäure, ſchwefelſaure Salze und kohlenſaure Alkalien weiſs niedergeſchlagen. Es beſteht im kryſtalliſirten Zuſtande aus 1 Atom Bleioxyd, 1 Atom Eſſigſäure und 3 Atomen Waſſer. Seine chemiſche Formel iſt daher $PbO + \bar{A} + 3Aq$ (oder $\dot{Pb}\bar{A}\dot{\dot{H}}^{3}$) und ſein Atomengewicht 189,5 (nahe 190).

Prüfung. Wenn der Bleizucker die beſchriebenen Eigenſchaften beſitzt, ſchön kryſtalliſirt und farblos erſcheint, ſich vollſtändig in deſtillirtem Waſſer auflöſt und die Auflöſung von Eiſencyankalium nicht bläulich oder röthlich, ſondern weiſs (oder gelblichweiſs) gefällt wird, ſo iſt derſelbe als rein zu betrachten.

b) Baſiſches eſſigſaures Bleioxyd. *Plumbum ſubaceticum.*

Synonyme. Im flüſſigen Zuſtande: Bleieſſig (*Acetum plumbicum*, *Acetum ſaturninum*), Bleiextrakt (*Extractum Saturni*). *Liquor ſubacetatis plumbici.*

Darſtellung. Dieſes ſchon von *Baſ. Valentinus* gekannte, dann im J. 1767 durch *Goulard* als äuſſeres Arzneimittel in Ruf gekommene, und 1802 von *Thenard* näher unterſuchte, Präparat wurde ehemals auf die Art bereitet, daſs man deſtillirten oder reinen rohen Eſſig mit fein gepulverter Glätte (oder auch, nach der Vorſchriſt der frühern preuſs. Pharmacopöe, mit Mennige) im Ueberſchuſse bis auf die Hälfte einkochte. Die abgeklärte Flüſſigkeit führte den Namen *Bleieſſig*, oder, wenn ſie durch Verdampfen ſo weit concentrirt worden war, daſs ſie ein ſpec. Gewicht von 1,50 hatte, *Bleiextrakt*. Jetzt wird der Bleieſſig, um ihn immer von gleicher Mächtigkeit, d. h. von gleichem Bleiſalzgehalt zu erhalten, aus Bleizucker und Bleiglätte zuſammengeſetzt. Nach der neuſten preuſs. Pharmacopöe ſoll man 6 Theile gereinigtes eſſigſaures Bleioxyd (Bleizucker) mit 3 Theilen fein gepulverter Bleiglätte genau zuſammenreiben, das Gemenge in einer kleinen Glasflaſche mit 21 Theilen deſtillirtem Waſſer in Berührung ſetzen und das Ganze, unter oft wiederholtem Aufſchütteln, ſo lange ſtehen laſſen, bis die rothe (oder röthliche) Farbe des Bodenſalzes völlig verſchwunden iſt, worauf die Flüſſigkeit filtrirt und unter dem Namen *Acetum plumbicum* aufbewahrt wird. — Man gewinnt auf dieſe

Art ein zum medicinischen Gebrauche gewiss recht taugliches Präparat, aber dasselbe enthält immer noch eine nicht unbedeutende Menge neutrales Bleisalz, welches nur durch Kochen der Salzauflösung mit einer grössern Menge Bleiglätte gesättigt und in basisches essigsaures Bleioxyd verwandelt werden kann. Will man letzteres ganz rein, d. h. frei von neutralem Salze, darstellen, so concentrirt man den Bleiessig durch Verdampfen und vermischt das Evaporat mit der 4- bis 6fachen Volumenmenge rectificirtem Weingeist, wodurch das basische Salz gefällt, das neutrale aber aufgelöst wird. Trennt man den Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit, wäscht ihn dann mit etwas Weingeist aus und löst ihn hierauf in destillirtem Wasser auf, so erhält man einen wahren *Liquor subacetatis plumbici*, d. h. einen chemisch-reinen Bleiessig.

Erklärung. Das Bleioxyd hat eine grosse Neigung, basische Salze zu bilden. Wird daher ein neutrales Bleisalz im aufgelösten Zustande mit Bleioxyd in Berührung gesetzt, so nimmt es von diesem schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch schneller aber unter Mitwirkung von Wärme, noch 1 oder mehrere Atome auf und bildet damit ein basisches Salz von einer bestimmten Zusammensetzung.

Eigenschaften. Das officinelle basische essigsaure Bleioxyd d. h. der Bleiessig ist, wenn derselbe nach der preuss. Pharmacopöe bereitet worden, eine klare, farblose Flüssigkeit von 1,23 bis 1,24 spec. Gewicht. Dieselbe hat einen sehr süssen, zusammenziehenden Geschmack, reagirt stark alkalisch auf Rhabarber- und Curcumepapier, wird an der Luft durch die in derselben schwimmende Kohlensäure getrübt und niedergeschlagen (muss darum in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden), vermischt sich mit reinem destillirten Wasser, ohne eine Zersetzung zu erleiden, wird aber beim Vermischen mit gewöhnlichem Quellwasser von der Kohlensäure, von den Chlormetallen und von den schwefelsauren oder kohlensauren Salzen, welche darin enthalten sind, partiell zersetzt. Das durch Alkohol gefällte reine basische Salz ist weiss, pulverförmig und nur schwer krystallisirbar. Es besteht nach *Berzelius* aus 3 Atomen (nach andern Chemikern nur aus 2 Atomen) Bleioxyd und 1 Atom Essigsäure, ist also $3PbO + \overline{A}$ (oder $\dot{P}b^3\overline{A}$).

Prüfung. Der Bleiessig muss die angeführten Eigenschaften besitzen, nämlich farblos und klar seyn, stark alkalisch reagiren und das verlangte specifische Gewicht (von 1,23 bis 1,24) haben. Enthält er Kupferoxyd, so wird er beim Vermischen mit überschüssiger Aetzammoniakflüssigkeit und beim nachherigen Filtriren ein blaues Filtrat geben.

Anwendung. Der Bleiessig wird äusserlich und zwar 1) verdünnt mit 48 Th. destillirten Wassers, als *Aqua plumbica* (*Aqua saturnina s. vegeto - mineralis Goulardi*) und 2) vermischt a) mit einfacher Salbe als *Unguentum plumbicum* (*Ceratum Saturni*) und b) mit Wachs zu *Wachsbougies*) (*Cereoli plumbici, saturnini s. mitigantes*) angewendet. Er dient vortrefflich zur Prüfung des destillirten Wassers, welches von ihm augenblicklich getrübt wird, wenn es nur *Minima* von Kohlensäure, kohlensauren oder schwefelsauren Salzen enthält.

Ueberbasisches essigsaures Bleioxyd wird gebildet, wenn die Auflösung des Bleizuckers mit einer grössern Menge fein geriebenen Bleioxyds behandelt wird, als sie aufzulösen im Stande ist, oder wenn Bleiessig mit Aetzammoniakflüssigkeit gefällt wird. Es stellt sich in beiden Fällen dar als ein weisses, voluminöses, dem Bleiweiss ähnliches Pulver, welches sich nur im kochenden Wasser, jedoch schwer, auflöst und beim Erkalten in glänzenden, federartigen Krystallen anschiesst. Es soll aus 6 Atomen Bleioxyd, 1 Atom Essigsäure und 3 Atomen Wasser zusammengesetzt seyn.

Pflanzensaure Bleisalze. Die meisten Pflanzensäuren, wie z. B. die Traubensäure, die Weinsteinsäure, die Aepfelsäure, die Oxalsäure, die Citronensäure, die Gallussäure, die Gerbesäure u. s. w. bilden mit dem Bleioxyd weisse, pulverige, in kaltem Wasser unauflösliche Verbindungen und fällen daher sowohl in ihrem reinen, als auch in ihrem mit Alkalien oder andern basischen Oxyden verbundenen Zustande, die Auflösung des neutralen und des basischen essigsauren Bleioxyds. Diese Verbindungen lassen sich sehr leicht dadurch zersetzen, dass man sie mit destillirtem Wasser anrührt und in dieses Schwefelwasserstoffgas strömen lässt, so lange, bis alles mit Säure verbundene Bleioxyd in Schwefelblei verwandelt ist. Die Säure wird frei, löst sich in dem vorhandenen Wasser auf und kann durch Verdunsten der von dem gebildeten Schwefelblei abfiltrirten Auflösung rein und, wenn sie krystallisirbar ist, krystallinisch dargestellt werden. Man erhält auf diese Art jede krystallisirbare Pflanzensäure chemisch - rein, reiner, als dieselbe durch Zersetzung ihres Kalksalzes mit Schwefelsäure erhalten werden kann.

4) Olein - und margarinsaures Bleioxyd.

Plumbum oleacicum et margaricum.

Synonyme. Bleiseife, Bleipflaster (*Emplastrum plumbicum*).

Erfahrung. Wenn man eine Auflösung von Oelseife im Wasser mit verdünntem Bleiessig ver-

mischt, so erhält man einen weissen, zähen Niederschlag, welcher *basisches olein- und margarinsaures Bleioxyd*, d. h. eine Verbindung von 3 Atomen Bleioxyd mit 1 Atom fettiger Säure ist. Diese Verbindung ist officinell und bekannt unter dem Namen *Bleiweisspflaster* (*Emplastrum Cerussae*, *Emplastrum album*). Fällt man die Oelseifenauflösung mit einer Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd (Bleizucker), so resultirt ebenfalls ein weisser, aber etwas weicherer Niederschlag, welcher aus gleichen Atomen Bleioxyd und fettiger Säure besteht und daher *neutrales olein- und margarinsaures Bleioxyd* genannt werden kann. Auch diese Verbindung ist officinell und führt (in ihrem mit mehr oder weniger basischem fettigsauren Bleioxyd vermengten Zustande) den Namen: *einfaches Bleiglätt-* oder *Diachylonpflaster* (*Emplastrum Lithargyri s. Diachylon simplex*).

Darstellung. Dyk (s. *Brandes* Archiv Bd. 33. S. 269) giebt zur Bereitung dieses oder des neutralen Pflasters folgende Vorschrift. Man löse 1 Theil beste weisse Seife (marseiller Oelseife) mit Hülfe der Wärme in 5 Theilen reinem Wasser auf und seihe die Auflösung durch. Man setze dieser nun eine Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd hinzu, so lange, bis die zuerst weiss erscheinende Flüssigkeit das Ansehen süsser Molken erhalten hat. Anfangs scheidet sich wenig Pflaster ab, so wie die Flüssigkeit aber nach und nach die weisse Farbe annimmt, wird die Abscheidung stärker. 1 Theil essigsaures Bleioxyd (Bleizucker) in 2½ Theilen Wasser aufgelöst, reicht hin, um 2 Theile Seife völlig zu zersetzen. Wenn kein Pflaster mehr niederfällt, giesst man die überstehende Flüssigkeit (welche jetzt eine Auflösung von essigsaurem Natron darstellt und auf dieses Behufs der Bereitung der Essigsäure benutzt werden kann) ab, und wäscht den Niederschlag zu wiederholten Malen mit reinem warmen Wasser aus, wornach man das Pflaster auf gewöhnliche Weise ausrollt. — Man muss bei Befolgung dieser Methode die reinste weisse Seife anwenden, weil sonst die farbigen Theile zugleich mit dem Pflaster gefällt werden; wird jedoch das Bleipflaster zur Bereitung anderer Pflaster gebraucht, so kann man sich auch einer weniger weissen Seife bedienen. Ferner darf die Seifenauflösung nicht zu dick

gemacht werden, weil sie sich sonst leicht mit einer Haut bedeckt und beim Niederschlagen ein Theil derselben mit dem niederfallenden Pflaster sich vereinigt und dieses dann Flecken erhält; aus demselben Grunde darf man nicht versäumen, die Seifenauflösung durchzuseihen. Endlich soll man das Pflaster gut kneten (malaxiren), bestens auswaschen und so viel wie möglich von anhängendem Wasser befreien. Das auf diese Weise dargestellte Bleipflaster ist frisch niedergeschlagen schneeweiſs, verliert aber durch das Kneten etwas von dieser schönen Farbe, die jedoch noch immer schöner als die des auf gewöhnliche Weise bereitete Bleipflasters ist; während letzteres mit der Zeit gelblichgrau wird, wird das präcipitirte vielmehr immer weiſser. 10 Pfund (trockne) Seife und 5 Pfund Bleizucker geben 12 Pfund Pflaster (und dabei eine der Quantität des Bleizuckers oder des Natrons der Seife entsprechende Menge essigsaures Natron).

Das auf die beschriebene Art durch Fällung der Oelseife mit Bleiessig gewonnene basische Bleipflaster wird nach *Dyk's* und *Schwenke's* Erfahrung nach einiger Zeit gelb. Wenn dieſs wirklich der Fall ist und sich kein Mittel findet, das Gelbwerden zu verhindern, so könnte man das basische Bleipflaster aus gefälltem neutralen Pflaster und Bleiweiſs, von welchem die weiſse Farbe des auf die gewöhnliche Art bereiteten Bleiweiſspflasters abzuhängen scheint, in dem Verhältnisse von 37 zu 26 dem Gewichte nach zusammensetzen. — Diese bereits vor 50 Jahren von *Berthollet* (s. *Crell's* Annal. 1786. B. 1. S. 532 ff.) entdeckte Methode der Darstellung des Bleipflasters durch Präcipitation wurde neuerlichst von *Brandes* (s. dessen Archiv. Bd. 28. S. 82) wieder in Erinnerung gebracht, und wird jetzt von mehreren wissenschaftlichen pharmaceutischen Chemikern, wie z. B. von *Staberoh*, *Dyk*, *Meylink* u. A. befolgt.

Das gewöhnliche Verfahren, welches man bei der Bereitung des einfachen Bleipflasters befolgt, besteht darin, daſs man 9 Theile Olivenöl mit 5 Theilen geglühter fein gepulverter Bleiglätte und etwas Wasser, welches nur nach und nach, durch einen Hahn tropfenweise flieſsend, zugesetzt wird, unter beständigem Rühren mit einem hölzernen Spatel so lange kocht, bis das Oel sich mit dem Oxyd zu einer ho-

mogenen Maſſe, welche beim Erkalten Pflaſterconſiſtenz zeigt, verbunden hat. Auf gleiche Art wird das Bleiweiſspflaſter bereitet, wozu man 9 Theile Baumöl und 16 Theile fein gepulvertes Bleiweiſs, oder, nach der neuen preuſs. Pharmacopöe, 9 Theile Baumöl, 2 Theile Bleiglätte und 14 Theile Bleiweiſs anwendet. Der Prozeſs der Bleipflaſterbildung geht nach *Guſſerow* (ſ. Berl. Jahrb. f. d. Pharmac. Jahrg. 30) ſehr ſchnell von Statten, wenn man das Oel für ſich bis zum Verdampfen, d. h. bis zu + 190 bis 200° Celſ. erhitzt und dann, unter fleiſsigem Umrühren, $\frac{2}{3}$ der vorgeſchriebenen Menge, mit Waſſer zu einem Brei angerührter und damit zum Kochen erhitzter, Bleiglätte in kleinen, ſchnell auf einander folgenden Portionen zuſetzt. Die Maſſe ſchäumt ſehr ſtark, ohne zu ſpritzen oder ſonſtige Gefahr zu bringen, und die Glätte löſt ſich ſchnell auf, beſonders dann, wenn ſie nur in ganz kleinen, ſchnell auf einander folgenden Portionen eingetragen wird, damit das (mit ihm vermengte) Waſſer nicht in gröſseren Portionen, ohne einzuwirken, verdampft und die Temperatur in der Zeit des Hinzuſchüttens nicht über und nicht unter + 188° Celſ. zu ſtehen kommt. Letzteres erreicht man am ſicherſten, wenn man den Keſſel mit dem erhitzten Oel über ſchwächeres Feuer bringt. Man braucht hierbei durchaus nicht ängſtlich zu Werke zu gehen, denn wäre die Temperatur auch etwas höher, oder wäre, im entgegengeſetzten Falle, weniger Bleioxyd aufgelöſt worden, ſo iſt dieſs der Güte des Pflaſters gar nicht nachtheilig. Sind $\frac{2}{3}$ der Bleiglätte in das Oel eingetragen, ſo wird die Maſſe entweder vom Feuer weggenommen, oder das Feuer muſs ſo ſchwach ſeyn, daſs ſie ſich bald (um nicht Zeit zu verlieren) bis auf + 162 bis 150° Celſ. abkühlen kann. Dann wird das letzte Drittel Bleiglätte, wenn auch nicht mehr warm, nach und nach hinzugeſchüttet und die Maſſe unter fleiſsigem Umrühren bis zur gehörigen Conſiſtenz gekocht (d. h. ſo lange, bis eine kleine, im Waſſer getropfte Probe der Maſſe gleichförmig erſcheint und ſich kneten läſst, ohne an den Fingern zu kleben), wobei man aber unausgeſetzt heiſses Waſſer tropfenweiſe zuflieſsen laſſen muſs, damit die Temperatur der Maſſe immer nur auf + 130 oder 125° Celſ. erhalten werde. Auf dieſe Art erhält man in Zeit von $\frac{3}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Stunden ſtets ein gutes

Bleipflaster. Sollte dasselbe durch zu starke Erhitzung grau geworden seyn, so kann es durch starkes Kochen mit viel Wasser verbessert, d. h. weiss gemacht werden.

Erklärung. Seife und essigsaures Blei zersetzen sich einander durch gegenseitigen Austausch ihrer Bestandtheile so, dass essigsaures Alkali und fettigsaures, d. h. olein - und margarinsaures, Bleioxyd gebildet werden. — Das Bleioxyd verhält sich gegen fette Oele (und gegen jedes starre Fett) wie die Alkalien: es zieht nämlich die fettigen Säuren derselben an und macht das Glycerin frei. Die Bildung des Bleipflasters ist daher ein Saponifications-Prozess. Das Wasser begünstigt diesen Prozess, und dient 1) zur Aufnahme des freigewordenen Glycerins, welches im wasserleeren Zustande auf das Bleioxyd reducirend wirkt, und 2) zur Mässigung einer allzu grossen Hitze, bei welcher die Masse anbrennen und schwarz werden würde. Zu viel Wasser verhindert die Bildung des Bleipflasters, theils durch allzugrosse Erniedridung der Temperatur, theils dadurch, dass es die gegenseitige Berührung zwischen Oel und Oxyd vermindert. — Kohlensaures Bleioxyd wirkt als ein basisches Salz, und weil es wegen der Tendenz seiner Säure, die Gasform anzunehmen, leicht zersetzbar ist, auf das Oel wie das reine Oxyd; es wird jedoch von dem sauren und neutralen fettigsauren Bleioxyd leichter aufgelöst und zersetzt, als von dem Oel und die Bildung des Bleiweisspflasters erfolgt daher schneller, wenn das mit Bleiweiss zu behandelnde Oel vorher durch Kochen mit Glätte saponificirt, d. h. in saures oder neutrales Bleipflaster verwandelt wird. Die Kohlensäure, welche dabei gasförmig entweicht, und die Wasserdämpfe, welche aus dem zufliessenden Wasser durch die Wärme gebildet werden, veranlassen ein starkes Schäumen und Steigen der kochenden Pflastermasse und man muss darum die Operation des Kochens in einem sehr geräumigen Kessel vornehmen.

Eigenschaften. Das durch Präcipitation gewonnene basische und neutrale Bleipflaster ist weiss, zähe, in der Wärme mehr oder weniger klebrig und schmilzt in hoher Temperatur zu einer durchsichtigen Flüssigkeit. Das durch Kochen bereitete einfache Bleipflaster ist grauweiss, einigermassen silberglänzend, in der Kälte spröde, in der Wärme aber zähe und knetbar, und schmilzt in der Hitze zu einer undurchsichtigen Masse. Das Bleiweisspflaster ist eine glänzendweisse feste Masse und spröder, als das einfache Bleipflaster. Alle diese Verbindungen sind weder im Wasser noch im Weingeist auflöslich, vermischen sich aber mit fetten Oelen, Wachs und Terpenthin. Werden sie mit verdünnter Schwefelsäure kochend behandelt, so verbindet sich diese mit dem Bleioxyd und es scheidet sich ein Gemisch aus Olein - und Margarinsäure in Gestalt eines klaren gelben Oels aus, wel-

ches nach dem Erkalten dickflüſſig und ſchmierig erſcheint. Die gekochten Pflaſter geben dabei an das Waſſer Glycerin ab. Die gefällten Bleipflaſter beſtehen bloſs aus olein - und margarinſaurem Bleioxyd, worin Säure und Baſis in beſtimmtem Verhältniſſe zu einander ſtehen. Die gekochten Bleipflaſter ſind theils aus baſiſchem, theils aus überbaſiſchem olein- und margarinſauren Bleioxyd zuſammengeſetzt und enthalten, auſser Glycerin, auch noch mechaniſch eingemengtes Bleioxydhydrat, oder, wie z. B. das Bleiweiſspflaſter, kohlenſaures Bleioxyd und geben darum beim Schmelzen nur undurchſichtige Maſſen.

Anwendung. Die Bleipflaſter werden, auf Papier, Leder oder Leinewand geſtrichen, äuſserlich angewendet und dienen als Baſis zur Bereitung mehrerer zuſammengeſetzten Pflaſter.

Anderweite Metalloxydpflaſter oder *Metallſeifen.* Jedes baſiſche Erzmetalloxyd kann ſich mit den fettigen Säuren, der Olein-, Margarin - und Stearinſäure, verbinden und damit Zuſammenſetzungen bilden, welche dem neutralen fettigſauren Bleioxyd ähnlich ſind. Man erhält dieſe Verbindungen am leichteſten auf die von *Dyk* oben angegebene Art, d. h. man löſt das Oxyd, welches man mit den fettigen Säuren vereinigen will, in einer Säure auf, ſo daſs ein im Waſſer auflösliches neutrales Salz entſteht, und vermiſcht dann die Auflöſung des neutralen Salzes mit einer Auflöſung von Oel-, Fett - oder Talgſeife. Die Niederſchläge, welche dadurch gebildet werden, ſind die verlangten Produkte, welche gehörig mit Waſſer ausgewaſchen und in gelinder Wärme getrocknet werden. Auf dieſe Art gewinnt man durch Fällung einer Auflöſung von Oelſeife im Waſſer

1) mit Alaun die *Alaunerdeſeife* (*Alaunpflaſter*),
2) mit Eiſenchlorid die *Eiſenoxydſeife* (*Eiſenpflaſter*),
3) mit Zinkvitriol die *Zinkoxydſeife* (*Zinkpflaſter*),
4) mit Kupfervitriol die *Kupferoxydſeife* (*Kupferpflaſter*)

u. ſ. w. Alle dieſe Verbindungen ſind (bei gewöhnlicher Temperatur) feſt, mehr oder weniger zähe, knetbar, im Waſſer unauflöslich, auflöslich aber in den fetten Oelen und Oelfirniſſen, und in der Hitze ſchmelzbar. Einige derſelben werden bereits techniſch benutzt und könnten auch als äuſserliche Heilmittel in mehrern Fällen gebraucht werden.

IX. Sauerſtoffſäuren und Queckſilberoxydul.

1) Salpeterſaures Queckſilberoxydul. *Hydrargyrum nitricum oxydulatum.*

Synonyme. *Mercurius nitroſus.* *Nitras hydrargyroſus.*

Erfahrung. Man erhält eine neutrale Verbindung von Queckſilberoxydul mit Salpeterſäure, wenn reines metalliſches Queckſilber in einem Ueberſchuſſe von kalter verdünnter Salpeterſäure aufgelöſt wird. Wendet man einen Ueberſchuſs von Queckſilber an, ſo entſteht baſiſches ſalpeterſaures Queckſilberoxydul, welches aber durch Auflöſung in Salpeterſäure in das neutrale Salz verwandelt wird. Man hat beide Salze lange mit einander verwechſelt, bis endlich *Mitſcherlich* der jüngere (ſ. *Poggendorff's* Annalen. Bd. 9. S. 387) auf die Verſchiedenheit derſelben in ihrer Zuſammenſetzung aufmerkſam machte. Die Auflöſung geht zwar in der Kälte nur langſam vor ſich, kann aber ſehr beſchleunigt werden dadurch, daſs man beiden Flüſſigkeiten, dem Quecſilber und der Säure, die vielfachſte gegenſeitige Berührung geſtattet. Behandelt man überſchüſſiges Queckſilber mit Salpeterſäure in hoher Temperatur, d. h. kochend, ſo bildet ſich zuerſt ſalpeterſaures Queckſilberoxyd, dann ſalpeterſaures Queckſilberoxydul und endlich ſalpetrigſaures Queckſilberoxydul.

Darſtellung. Das einfachſte und ſicherſte Verfahren, das neutrale ſalpeterſaure Queckſilberoxydul zu bereiten, beſteht darin, daſs man 20 Theile reines metalliſches Queckſilber in einem weiten Glasgefäſse mit ganz flachem Boden, z. B. in einer gläſernen Zucker- oder Butterdoſe, mit einer kalten Miſchung aus 9 Theilen concentrirter Salpeterſäure und 27 Theilen deſtillirten Waſſers übergieſst und das Gefäſs, in horizontaler Stellung und mit Glas bedeckt, an einem kühlen Orte (z. B. in einem Keller), ſo lange ſtehen läſst, bis alles Queckſilber verſchwunden oder bis eine beträchtliche Quantität Salz in weiſsen Kryſtallen angeſchoſſen iſt, was bei der angegebenen Form und Stellung des Glaſes ſchon nach wenigen Tagen der Fall ſeyn wird. Die Kryſtalle werden dann, wenn ſie ſich nicht mehr vergröſsern oder vermehren, herausgenommen, auf Flieſspapier gelegt und, nach gehörigem Abtrocknen, an einem dunkeln Ort aufbewahrt.

Die neue preuſs. Pharmacopöe ſchreibt vor: 4 Unzen gereinigtes Queckſilber in einem ſchicklichen Gefäſse (von Glas) mit 2 Unzen Salpeterſäure von 1,195 bis 1,205 ſpecifiſchem Gewichte, die mit 3 Drachmen deſtillirten Waſſers verdünnt worden, zu übergieſsen und das Gefäſs mit ſeinem Inhalt an einem kalten

Ort, und, wenn es nöthig (d. h. wenn der Ort nicht kalt genug) ist, in einem mit kaltem Wasser angefüllten Gefäſse stehen zu lassen, so lange als Krystalle gebildet werden, welche dann von der Flüssigkeit und dem zurückbleibenden Quecksilber getrennt und durch Pressen zwischen weiſsem Flieſspapier ohne Wärme getrocknet werden. — Das auf diese Art gewonnene Salz ist basisches salpetersaures Quecksilberoxydul, welches zur Darstellung der officinellen „*oxydulirten salpetersauren Quecksilberauflösung*„ (*Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati*) verwendet wird. Um diese Auflösung zu erhalten, soll man 8 Theile jenes (basischen) Salzes mit 1 Theil Salpetersäure von 1,195 bis 1,205 spec. Gewicht in einer Glas- oder Porzellanschale zerreiben und so viel heiſses destillirtes Wasser zusetzen, daſs eine Auflösung, deren specifisches Gewicht 1,100 bis 1,110 ist, entsteht. Diese Auflösung soll dann filtrirt und in einem gut verschlossenen Glase, dessen Boden mit reinem metallischen Quecksilber bedeckt ist, aufbewahrt werden.

Mehrere pharmaceutisch-chemische Schriftsteller schreiben vor, das zum pharmaceutischen Gebrauche bestimmte Quecksilberoxydulsalz durch Kochen der mäſsig verdünnten Salpetersäure mit überschüssigem Quecksilber zu bereiten. Dieses Verfahren ist fehlerhaft, denn es liefert ein Salz, welches aus salpetersaurem und salpetrigsaurem Quecksilberoxydul besteht, und bei der Zersetzung mit Ammoniak viel metallisches Quecksilber fallen läſst.

Erklärung. Das mit verdünnter Salpetersäure in Berührung gesetzte Quecksilber oxydirt sich in der Kälte auf Kosten der Säure zu Oxydul, welches sich mit der unzersetzten Säure zu neutralem Quecksilberoxydulsalz verbindet, während die partiell desoxydirte (zu NO^2 reducirte) Säure als Salpetergas entweicht. 3 Atome Quecksilber und 4 Atome Säure liefern 3 Atome neutrales Quecksilberoxydulsalz und 1 Atom Salpetergas (denn $3 Hy + 4 NO^5 = 3 (HyO + NO^5) + NO^2$). Bleibt das neutrale Salz mit überschüssigem Quecksilber in Berührung, so nehmen 3 Atome des erstern noch $\frac{3}{4}$ Atome des letztern auf und bilden damit basisches Salz ($= 3 HgO + 2 NO^5$). Beim Erhitzen des basischen Salzes mit Quecksilber wird die Säure des Salzes durch das Metall zu salpetriger Säure reducirt, dieses gleichzeitig oxydirt und als Oxydul von dem gebildeten salpetrigsauren Salze aufgenommen, wodurch ein überbasisches salpetrigsaures Salz erzeugt wird.

Eigenschaften. Das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul krystallisirt, nach *Geiger* u. A., in weiſsen durchsichtigen Oktaëdern und deren Abände-

rungen. Es löſt ſich in einer kleinen Menge Waſſers beim Erhitzen ohne Zerſetzung auf, zerfällt aber in ſaures auflösliches, und in baſiſches unauflösliches Salz, wenn es mit vielem kalten Waſſer behandelt wird; in ſalpeterſäurehaltigem Waſſer löſt es ſich völlig als ſaures Salz auf. Die Auflöſung färbt die Haut purpurn und ſchwarz, wird von Kali und Ammoniak ſchwarz, beim Kochen mit Zucker oder beim Vermiſchen mit Zinnchlorür metalliſch und beim Vermiſchen mit Salzſäure oder einem Chloralkalimetall weiſs und ſo vollſtändig gefällt, daſs keine Spur von Queckſilberoxydul aufgelöſt bleibt. Es beſteht nach *Mitſcherlich* d. J. aus 1 Atom Oxydul, 1 Atom Säure und 2 Atomen Waſſer, hat alſo die chemiſche Formel $HyO + NO^5 + 2 Aq.$ (oder $\dot{Hy}\overset{\therefore}{N}\dot{H}^2$) und die Verbindungszahl 290.

Das baſiſche ſalpeterſaure Queckſilberoxydul, welches ſich bildet, wenn das neutrale Salz (unter Gegenwart von Waſſer) mit metalliſchem Queckſilber in Berührung erhalten wird, kryſtalliſirt in groſsen durchſichtigen Prismen. Es verhält ſich gegen Waſſer wie das neutrale Salz, zerfällt nämlich, wie dieſes, in eine ſaure auflösliche und eine baſiſche unauflösliche Verbindung, und löſt ſich nur in ſalpeterſäurehaltigem Waſſer vollſtändig zu einem ſauren Salz auf. Es wird von Kali- und Ammoniakauflöſung augenblicklich geſchwärzt, und giebt beim Reiben mit Kochſalz ein grünliches Pulver, welches eine Verbindung von Queckſilberchlorür mit Queckſilberoxydul ($= 2\,HyCl + HyO$) iſt, während das neutrale Salz unter gleichen Umſtänden ein weiſses Pulver, nämlich reines Queckſilberchlorür liefert. Es beſteht nach *Mitſcherlich* d. J. aus 3 Atomen Oxydul, 2 Atomen Säure und 3 Atomen Waſſer, iſt alſo $3\,HyO + 2\,NO^5 + 3\,Aq.$ (oder $\dot{Hy}^3\overset{\therefore}{N}^2\dot{H}^3$).

Die durch Behandlung des kryſtalliſirten neutralen und baſiſchen Salzes mit Waſſer gebildete baſiſche Verbindung, welche weiſs, pulverförmig und nur in ſalpeterſaurem Waſſer auflöslich iſt, beſteht nach *Grouvelle* aus 2 Atomen Oxydul und 1 Atom Säure, iſt alſo $2\,HyO + NO^5$. *Mitſcherlich* betrachtet es als ein Gemenge von verſchiedenen Sättigungsſtufen mit einander und mit Oxydul.

Diese 3 Quecksilberoxydulsalze werden im Feuer zersetzt, wobei das Oxydul durch einen Theil Sauerstoff der Säure in Oxyd verwandelt wird, welches zurückbleibt, während die Säure theils als salpetrige Säure, theils als Salpetergas entweicht.

Die Auflösung des säuerlichen salpetersauren Quecksilberoxyduls, der officinelle *Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati*, ist eine farblose, in allen Verhältnissen mit Wasser mischbare Flüssigkeit, woraus die fixen Alkalien Quecksilberoxydul, die Salzsäure oder Kochsalzauflösung aber Kalomel (Quecksilberchlorür) niederschlagen.

Prüfung. Das krystallisirte Salz muss farblos seyn und beim Zusammenreiben mit seinem gleichen Gewichte Kochsalz und etwas Wasser ein im Wasser unauflösliches weisses Pulver (Quecksilberchlorür) bilden; erscheint dieses grünlichgrau, so enthält das Salz einen Ueberschuss von Oxydul. Die von dem niedergeschlagenen weissen Pulver abfiltrirte Flüssigkeit darf auf Zusatz von Kalilauge und Aetzammoniakflüssigkeit nicht verändert werden; giebt sie mit ersterer einen gelben und mit letzterer einen weissen Niederschlag, so enthält das Salz Quecksilberoxyd. — Eben so darf auch die officinelle Auflösung das Quecksilberoxydulsalzes, nachdem dieselbe mit einem Ueberschusse von Kochsalz gefällt und filtrirt worden, weder von den genannten Alkalien noch von Hydrothionsäure verändert werden.

Anwendung. Die Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls wird als Arzneimittel innerlich angewendet und dient dem pharmaceutischen Chemiker zur Darstellung des Quecksilberchlorürs auf nassem Wege, des phosphorsauren und essigsauren Oxydulsalzes, und des *Hahnemann'schen* auflöslichen Quecksilbers. Der Chemiker benutzt sie als Reagens auf die mit Wasserstoff oder Metallen verbundenen 3 Salzzeuger.

2) Salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak. *Hydrargyrum ammoniato-nitricum oxydulatum.*

Synonyme. *Hahnemann's* auflösliches Quecksilber (*Mercurius solubilis Hahnemanni*). *Nitras ammonicus cum Oxydo hydrargyroso.*

Geschichtliches. Viele pharmaceutische Chemiker, namentlich *Schulze* (s. *Scherer's* allg. Journ. d. Chem. Bd. 8. S. 464), *Bucholz* (s. *Trommsdorff's* Journ. d. Pharmac. Bd. 19. St. 1. S. 32 ff.), *Pagenstecher* (s. *Buchner's* Repertor. d. Pharmac. Bd. 15. S. 252), *Beissenhirtz* (s. *Brandes* Archiv d. Pharm. Bd. 1. S. 294), *Stoltze* (s. Berliner Jahrbuch d. Pharm. Bd. 25 (1823) S. 49 ff.) *Soubeiran* (s. *Journal de Pharmacie, Sept., Oct., Nov.* 1826), *Buchner* (s. dess. Repert. Bd. 27. S. 29), *Mitscherlich* d. J., d. h. der Bruder des berühmten Berliner Chemikers, (s. *Poggendorff's* Annalen Bd. 9. S. 399

und Bd. 16. S 46), *Stein* (f. *Buchner's* Repert. Bd. 17. S. 61) und Andere haben fich theils nach einander, theils gleichzeitig bemüht, die befte Bereitungsart und die wahre chemifche Natur diefes zuerft (im J. 1786) von *Hahnemann*, durch Präcipitation einer Auflöfung von kalt bereitetem falpeterfauren Queckfilberoxydul mit Aetzammoniakflüffigkeit, dargeftellten Präparats auszumitteln. Diefe Bemühungen waren nicht ohne Erfolg; fie führten vielmehr zur genauen Kenntnifs der Umftände und Bedingungen, unter welchen die Darftellung diefes Präparats am beften gelingt und von gleichförmiger Befchaffenheit erhalten wird, und lehrten, dafs daffelbe kein reines Queckfilberoxydul, fondern eine Verbindung von Queckfilberoxydul, Salpeterfäure und Ammoniak, oder vielmehr ein aus falpeterfaurem Ammoniak und Queckfilberoxydul zufammengefetztes (bafifches) Doppelfalz fey. Diefe und noch andere auf diefen Gegenftand fich beziehende Kenntniffe verdanken wir vorzüglich *Stoltze* und *Mitfcherlich;* erfterer mittelte das ficherfte Verfahren der Darftellung des *Hahnemann'fchen* Präparats aus, und letzterer erforfchte am genaueften die chemifche Conftitution deffelben.

Darftellung. Man erhält das falpeterfaure Queckfilberoxydul - Ammoniak durch Fällung des im Waffer aufgelöften falpeterfauren Queckfilberoxyduls mit Aetzammoniak. Das Queckfilberoxydulfalz mufs dazu frifch bereitet und völlig frei von Queckfilberoxyd feyn, damit bei feiner Fällung kein falpeterfaures Queckfilberoxyd - Ammoniak, welches ein weifses, im Waffer unauflösliches Pulver ift, entftehe. Von der Salpeterfäure, womit das Salz vermifcht wird, um es im Waffer auflöslich zu machen, darf kein Ueberfchufs, d. h. nicht mehr, als zu feiner vollftändigen Auflöfung gerade erforderlich ift, angewendet werden, weil fonft zu viel falpeterfaures Ammoniak gebildet wird, welches auf den Niederfchlag zerfetzend wirkt. Diefe Reaction wird faft ganz aufgehoben, oder doch fehr verzögert, wenn man fowohl die Auflöfung des Queckfilberfalzes als auch die Aetzammoniakflüffigkeit mit vielem Waffer verdünnt. Das Ammoniak wirkt auf das falpeterfaure Queckfilberoxydul - Ammoniak noch zerfetzender, als das falpeterfaure Ammoniak, und man darf daher von demfelben nicht den kleinften Ueberfchufs, fondern nur fo viel anwenden, als zur Zerfetzung von etwa $\frac{3}{4}$ des aufgelöften Queckfilberfalzes erforderlich ift, und dann mufs man die verdünnte Aetzammoniakflüffigkeit nur unter beftändigem Umrühren zu der Auflöfung des Queckfilberfalzes fetzen, damit an keinem Punkte der Flüffigkeit Ueberfchufs von Ammoniak Statt finde.

Stoltze gab zur Bereitung des ſalpeterſauren Queckſilberoxydul-Ammoniaks folgende Vorſchrift: 8 Theile des (nach der neuen preuſs. Pharmacopöe bereiteten) regelmäſsig kryſtalliſirten, ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls übergieſst man im fein zerriebenen Zuſtande mit 1 Theil reiner Salpeterſäure von 1,19 bis 1,20 ſpec. Gewicht und 80 (oder beſſer 120) Theilen heiſsen deſtillirten Waſſers. Waren ſämmtliche Materialien vollkommen rein, ſo wird nach einigem Umſchütteln bald eine vollkommen klare Auflöſung entſtehen. Man läſst dieſelbe erkalten und ſetzt ihr dann, nach und nach unter beſtändigem Umrühren, 4 Theile Aetzammoniakflüſſigkeit von 0,96 ſpec. Gewichte, die vorher mit 32 Theilen deſtillirten Waſſers verdünnt worden ſind, zu. Es entſteht ein ſchwarzer Niederſchlag, welcher das verlangte Präparat iſt. Derſelbe wird von der überſtehenden Flüſſigkeit durch Abgieſsen oder Filtriren ſo ſchnell wie möglich getrennt, mehrere Male mit deſtillirtem Waſſer ausgewaſchen, auf einem Filter geſammelt, vermittelſt Flieſspapier von dem anhängenden Waſſer möglichſt befreit und in ſehr gelinder Wärme getrocknet. Das erhaltene Produkt iſt von ſammtſchwarzer Farbe; ſein Gewicht beträgt 0,60 des angewandten ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls (d. h. man erhält aus 8 Theilen des letztern 4,8 Theile des verlangten Präparats). Aus der von dem ſchwarzen Niederſchlage abgegoſſenen Flüſſigkeit fällt ferner zugeſetztes Ammoniak ein Präparat von dunkel ſchiefergrauer Farbe, das aber nicht mit dem erſten Niederſchlage vermiſcht werden darf; ſein Gewicht beträgt 0,15 des in Arbeit genommenen ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls.

Dieſe Vorſchrift wurde von den Herren Herausgebern der neuen preuſs. Pharmacopöe ſanctionirt und in lateiniſcher Sprache (ſ. *Appendix ad pharmacopoeam boruſſicam editionis quartae. Berolini* 1829. *p.* 19.) alſo wiedergegeben:

℞ *Liquoris Hydrargyri nitrici oxydulati recentis parati*
Aquae deſtillatae ſingulorum uncias octo.
Mixtis inſtilla inter continuam agitationem
Liquoris Ammonii cauſtici unciam dimidiam antea dilutam
Aquae deſtillatae unciis quatuor.

Sedimentum decantatione et filtratione separatum Aqua destillata ablue, inter chartam preme, leni calore loco umbroso sicca et tritum in vasis obduratis denigratisque caute secundum leges serva.

Erklärung. Das Ammoniak entzieht dem salpetersauren Quecksilberoxydul die Salpetersäure und bildet damit salpetersaures Ammoniak. Das dadurch in Freiheit gesetzte Quecksilberoxydul nimmt einen Theil des gebildeten Ammoniaksalzes auf und fällt damit verbunden als salpetersaures Quecksilberoxydul - Ammoniak nieder. Enthält die Quecksilberauflösung außer Oxydul, auch Oxyd, so entsteht gleichzeitig salpetersaures Quecksilberoxyd - Ammoniak, welches sich als ein weißes Pulver, vermengt mit dem schwarzen Doppelsalze, ausscheidet. Kommt das salpetersaure Quecksilberoxydul - Ammoniak mit Ammoniakflüssigkeit oder mit einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Ammoniak in Berührung, so wird das Oxydul in Oxyd und Metall zerlegt und dadurch das Präparat in ein schweres graues Pulver verwandelt, welches aus fein zertheiltem metallischen Quecksilber und salpetersaurem Quecksilberoxyd - Ammoniak besteht. Diese Zersetzung wird dadurch bewirkt, daß das salpetersaure Quecksilberoxydul - Ammoniak sich in einem Ueberschusse von Ammoniak auflöst und daß das salpetersaure Ammoniak eine größere Affinität zum Oxyd als zum Oxydul hat, wodurch letzteres bestimmt wird, in Oxyd und Metall zu zerfallen. Man darf daher bei der Darstellung des oft genannten Präparats weder einen Ueberschuß von Ammoniak anwenden, noch dasselbe mit der Auflösung des gebildeten salpetersauren Ammoniaks lange in Berührung lassen. Die zersetzende Wirkung des letztern offenbart sich recht deutlich, wenn man zu einer Auflösung von salpetersaurem Ammoniak und salpetersaurem Quecksilberoxydul Aetzammoniakflüssigkeit gießt; es wird dann metallisches Quecksilber ausgeschieden und eine Flüssigkeit erhalten, aus welcher Aetzkalilauge salpetersaures Quecksilberoxyd - Ammoniak niederschlägt.

Eigenschaften. Das salpetersaure Quecksilberoxydul - Ammoniak ist ein zartes, sammt - oder grauschwarzes, geschmackloses und im Wasser unauflösliches Pulver, welches im feuchten Zustande beim Reiben in der Hand Quecksilberkügelchen bildet und sich in der Hitze vollkommen verflüchtigt, wobei es unter Entwicklung von Sauerstoff, Stickstoff, Ammoniak und Wasser zu metallischem Quecksilber reducirt wird. Es löst sich in erhitzter Essigsäure mit Hinterlassung von wenigen metallischen Quecksilberkügelchen, und in verdünnter Salpetersäure mit Hinterlassung eines weißen Pulvers auf, welches salpetersaures Quecksilberoxyd - Ammoniak ist. In Salzsäure ist es unauflöslich, wird aber von derselben in Quecksilberchlorür verwandelt. Aetzkali entwickelt aus ihm beim

Zuſammenreiben Ammoniak, und concentrirte Schwefelſäure beim Erwärmen Salpeterſäure. Seine Beſtandtheile ſind 3 Atome Queckſilberoxydul, 1 Atom Ammoniak und 1 Atom Salpeterſäure, iſt alſo (nach *Mitſcherlich*) $3\,HyO + (H^3N + NO^5)$ (oder $3\,Hy + NH^3N$) ohne Waſſer (?) = 698. *Soubeiran* betrachtete es als ein Gemenge von Queckſilberoxydul und baſiſch-ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul-Ammoniak.

Prüfung. Das *Hahnemann'ſche* Präparat ſoll alle die hier angeführten Eigenſchaften beſitzen, beſonders ſoll es ſammtſchwarz von Farbe, dabei völlig frei von eingemengtem metalliſchen Queckſilber und auflöslich in erhitzter Eſſigſäure ſeyn, und ſich in der Hitze leicht und vollſtändig verflüchtigen. — Es wird innerlich als ein ſehr wirkſames Arzneimittel angewendet und muſs aus dieſem Grunde mit der gröſsten Sorgfalt bereitet werden.

Schwefelſaures Queckſilberoxydul (*milder Queckſilbervitriol*) iſt nicht officinell. Man erhält es, wenn 2 Theile Queckſilber und 1 Theil concentrirte Schwefelſäure mit einander ſo lange digerirt werden, bis alles in eine weiſse Salzmaſſe verwandelt iſt. Letztere wird dann mit kaltem Waſſer abgeſpült und getrocknet. Das trockne Salz löſt ſich in 300 Theilen kochenden Waſſers auf und ſchieſst daraus in prismatiſchen Kryſtallen an. Da es ſehr ſchwer auflöslich iſt, ſo kann es, wenn es verlangt wird, durch Präcipitation der ſalpeterſauren Queckſilberoxydulauflöſung mit einer Auflöſung von ſchwefelſaurem Natron bereitet werden.

3) Phosphorſaures Queckſilberoxydul. *Hydrargyrum phosphoricum oxydulatum.*

Synonyme. Phosphas hydrargyroſus. Mercurius phosphoratus.

Darſtellung. Man bereitet dieſes Salz, indem man die mit der 4fachen Gewichtsmenge deſtillirten Waſſers verdünnte officinelle ſalpeterſaure Queckſilberoxydulauflöſung, die ganz frei von Oxyd iſt, mit einer Auflöſung von phosphorſaurem Natron, die mit einigen Tropfen Salpeterſäure angeſäuert worden, vermiſcht, ſo lange als dadurch ein weiſser Niederſchlag gebildet wird. Dieſer Niederſchlag, welcher phosphorſaures Queckſilberoxydul iſt, wird von der überſtehenden Flüſſigkeit durch ein Filter getrennt, wiederholt mit deſtillirtem Waſſer ausgewaſchen, zwiſchen Flieſspapier an einem mäſsig warmen, dunkeln Orte getrocknet und in einem, mit ſchwarzem Papier umgebenen, gut verſchloſſenen Glas aufbewahrt. Die

abgegossene Flüssigkeit, welche salpetersaures Natron aufgelöst enthält, darf nicht pharmaceutisch benutzt, sondern muss weggeschüttet werden.

Erklärung. Nicht die grössere Affinität der Phosphorsäure zum Quecksilberoxydul, sondern die Eigenschaft derselben, mit diesem eine unauflösliche Verbindung zu bilden, bedingt die gegenseitige Zersetzung jener Salze. $2\,(HyO + NO^5) + (2\,NaO + PO^5) = (2\,HyO + PO^5) + 2\,(NaO + NO^5)$.

Eigenschaften. Das phosphorsaure Quecksilberoxydul ist ein schweres weisses, kleinkrystallinisches Pulver, welches geschmacklos und sowohl in kaltem als auch in heissem Wasser und selbst in überschüssiger Phosphorsäure unauflöslich ist. Es wird in der Hitze zersetzt, wobei die Phosphorsäure mit einem sehr geringen Quecksilbergehalt zurückbleibt. Es besteht aus 1 Doppelatom Oxydul und 1 Doppelatom Säure, hat daher die chemische Formel $2\,HyO + PO^5$.

Prüfung. Dieses Salz darf bei Behandlung mit kochendem Wasser nicht gelb werden und muss beim Reiben mit Aetzkalilauge eine grauschwarze Farbe annehmen. Enthält es Oxyd, so löst sich dieses beim Digeriren des Salzes mit liquider Phosphorsäure auf und bildet damit eine Flüssigkeit, welche beim Vermischen mit überschüssiger Aetzkalilauge gelb gefärbt wird.

4) Essigsaures Quecksilberoxydul. *Hydrargyrum aceticum oxydulatum.*

Synonyme. Acetas hydrargyrosus. Mercurius acetatus.

Darstellung. Auch dieses Salz wird, wie das vorhergehende, am leichtesten durch doppelte Verwandtschaft erhalten. Die neue preuss. Pharmacopöe schreibt vor, die officinelle salpetersaure Quecksilberauflösung mit 4 Theilen destillirten Wassers zu verdünnen und dann dieselbe mit essigsaurer Kaliauflösung zu vermischen, so lange, als dadurch ein krystallinischer Niederschlag gebildet wird. Dieser Niederschlag, welcher das verlangte Präparat darstellt, wird auf einem Filter gesammelt, mit kaltem destillirten Wasser abgewaschen, an einem schattigen Orte getrocknet und in schwarz überstrichenen Gläsern aufbewahrt.

Nach *Stromeyer* enthält aber das so bereitete essigsaure Quecksilberoxydul etwas salpetersaures Oxydul und essigsaures Kali. Ist diess wirklich der Fall,

ſo muſs es unmittelbar aus ſeinen Beſtandtheilen zuſammengeſetzt werden, was am leichteſten auf die Art geſchieht, daſs man das nach einer der oben S. 179 beſchriebenen Methoden dargeſtellte reine Queckſilberoxydul in einem Glaskolben mit deſtillirtem Eſſig oder, beſſer, mit verdünnter Eſſigſäure, welche das Oxydul leichter auflöſt, kocht und die Auflöſung kochendheiſs filtrirt, wo ſich alsdann beim Erkalten des Filtrats das gebildete Salz kryſtalliniſch abſcheidet. Den Rückſtand kocht man ſo oft mit verdünnter Eſſigſäure, als ſich beim Erkalten der filtrirten Flüſſigkeit noch Salz in Kryſtallen niederſchlägt. Das auf dieſe Art gewonnene eſſigſaure Queckſilberoxydul braucht nicht mit Waſſer abgeſpült, ſondern bloſs zwiſchen Flieſspapier getrocknet zu werden.

Eigenſchaften. Das eſſigſaure Queckſilberoxydul kryſtalliſirt in feinen, leichten, ſilberglänzenden Schuppen von widrigem Metallgeſchmack. Es iſt luft- und, im trocknen Zuſtande, auch lichtbeſtändig, ſchwärzt ſich aber an der Sonne ſehr ſchnell, wenn es feucht iſt, und muſs darum im Dunkeln aufbewahrt werden. Es iſt in kaltem Waſſer kaum löslich und wird beim Uebergieſsen mit kochendem Waſſer theilweiſe zerſetzt. Es wird in ſehr hoher Temperatur zerſtört und vollſtändig verflüchtigt. Beim Erhitzen in einer Retorte giebt es höchſt concentrirte, nach Katzenurin riechende, Eſſigſäure aus und hinterläſst eine ſehr leichte queckſilberhaltige Kohle. Es verhält ſich gegen Kaliauflöſung und Salzſäure wie das ſalpeterſaure Oxydulſalz. Es beſteht nach *Garot* (ſ. *Journal de Pharm.* 1826 *p.* 453 und auch *Brandes* Archiv Bd. 20. S. 217) aus 1 Atom Oxydul und 1 Atom Säure, ohne Waſſer, iſt alſo $HyO + \overline{A}$ $(\dot{H}y\overline{A})$.

Olein-margarinſaures Queckſilberoxydul (*Queckſilberſeife*) wird erhalten, wenn man eine Auflöſung von Oelſeife mit einer Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul vermiſcht ſo lange, als ein Niederſchlag entſteht. Der Niederſchlag iſt eine weiche, weiſse, ſalbenartige Maſſe, welche in der Wärme oder beim Auswaſchen mit heiſsem Waſſer blaugrau wird. Sie muſs daher mit kaltem Waſſer ausgewaſchen, durch Preſſen zwiſchen Flieſspapier von anhängendem Waſſer befreit und an einem kühlen Ort aufbewahrt werden. Dieſe mit Aetzammoniakflüſſigkeit zu einem Liniment vermiſchte Verbindung wird in Ruſsland als äuſserliches Heilmittel angewendet.

X. Sauerstoffsäuren und Quecksilberoxyd.

1) Salpetersaures Quecksilberoxyd. *Hydrargyrum nitricum oxydatum.*

Synonyme. Nitras hydrargyricus. Aetzender Quecksilbersalpeter.

Darstellung. Man erhält dieses Salz am reinsten und auf die leichteste Art, wenn rothes Quecksilberoxyd mit Salpetersäure (von 1,20 spec. Gewichte) gesättigt, oder wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit überschüssiger Salpetersäure kochend behandelt wird, so lange, bis eine kleine Probe der Flüssigkeit von Salzsäure nicht mehr gefällt wird. Eine Auflösung dieses Salzes im Wasser ist officinell und bekannt unter dem Namen: *Liquor Hydrargyri nitrici oxydati.* Um dieselbe zu erhalten, löst man, nach Vorschrift der neuen preuss. Pharmacopöe, 1 Unze rothes Quecksilberoxyd in einer hinreichenden Menge Salpetersäure (von 1,19 bis 1,20 spec. Gewicht) auf und setzt der Auflösung so viel destillirtes Wasser zu, dass das Gewicht der ganzen Flüssigkeit 8 Unzen beträgt. — Das gewöhnliche Verfahren der Darstellung des salpetersauren Quecksilberoxyds besteht darin, dass man 1 Theil metallisches Quecksilber mit 1 Theil concentrirter Salpetersäure von 1,50 spec. Gewicht und 2 bis 3 Theilen Wasser in Berührung setzt und damit so lange erhitzt, bis alles Quecksilber aufgelöst ist und bis sich bei fortgesetztem Kochen der Auflösung kein Salpetergas mehr entwickelt. Wird jetzt eine Probe der Flüssigkeit von verdünnter Salzsäure noch weiss niedergeschlagen, so setzt man noch etwas Salpetersäure zu und erhitzt die Auflösung aufs Neue, damit alles in derselben noch vorhandene Oxydul in Oxyd verwandelt werde.

Erklärung. Das Quecksilberoxyd ist basisch und verbindet sich daher mit der Salpetersäure unmittelbar. Wird das salpetersaure Quecksilberoxydul mit Salpetersäure erhitzt, so nimmt 1 Atom Oxydul aus dieser noch 1 Atom Sauerstoff auf und verwandelt sich dadurch in Oxyd, welches mit 2 Atomen Salpetersäure zu neutralem Oxydsalz zusammentritt.

Eigenschaften. Die Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyds ist klar und farbenlos und besitzt, wenn sie nach der preuss. Pharmacopöe bereitet wor-

den, ein ſpec. Gewicht von 1,175 bis 1,185, kann aber durch Abdampfen bis zu dem ſpec. Gewichte von 3,47 gebracht werden; wird ſie noch weiter concentrirt, ſo kryſtalliſirt ein Salz in durchſichtigen, farbloſen Säulen und Nadeln, welches nicht neutral, ſondern baſiſch iſt und nach *Mitſcherlich* d. J. aus 1 Atom Queckſilberoxyd, 1 Atom Säure und 2 Atomen Waſſer beſteht. Die chemiſche Formel für daſſelbe iſt $HyO^2 + NO^5 + 2Aq.$, die für das aufgelöſte Salz aber $HyO^2 + 2NO^5$. Das kryſtalliſirte Salz wird an der Luft feucht und durch Waſſer in ein im Waſſer auflösliches ſaures und in ein zurückbleibendes überbaſiſches Salz zerſetzt; in ſehr verdünnter Salpeterſäure löſt es ſich vollſtändig zu einem ſauren Salze auf. Wird das überbaſiſche Salz mit kochendem Waſſer behandelt, ſo zerfällt es in ſaures Salz, welches ſich auflöſt und in ſcharlachrothes Queckſilberoxyd (ſ. S. 183), welches als unauflöslich zurückbleibt. Wird das kryſtalliſirte Salz mit Kochſalz zuſammengerieben und mit Waſſer übergoſſen, ſo verwandelt es ſich in rothes Queckſilberoxyd und in Queckſilberchlorid (Sublimat). Die Auflöſung des ſauren Salzes wird von Kali gelb und von Ammoniak weiſs gefällt; der weiſse Niederſchlag iſt *ſalpeterſaures Queckſilberoxyd-Ammoniak*, beſtehend aus 3 Atomen Queckſilberoxyd und 2 Atomen ſalpeterſaurem Ammoniak $= 3\,HyO^2 + 2\,(H^3N + NO^5)$. Dieſe Verbindung löſt ſich in Aetzammoniakflüſſigkeit auf; beim Verdampfen der Auflöſung bilden ſich Kryſtalle von gelblicher Farbe, welche nach *Mitſcherlich* d. J. $HyO^2 + (H^3N + NO^5)$ ſind.

Prüfung. Die officinelle ſalpeterſaure Queckſilberoxydauflöſung muſs das angegebene ſpec. Gewicht haben und darf weder vom Kochſalz, noch von ſalpeterſaurer Silberauflöſung getrübt oder gefällt werden. Wird ſie von Kochſalz getrübt oder weiſs gefällt, ſo enthält ſie ſalpeterſaures Queckſilberoxydul, und wird ſie von Silberauflöſung niedergeſchlagen, ſo iſt ſie mit Salzſäure oder vielmehr mit Queckſilberchlorid verunreinigt. — Das ſalpeterſaure Queckſilberoxyd wird äuſſerlich und zur Bereitung der gelben Queckſilberſalbe angewendet.

2) Schwefelſaures Queckſilberoxyd. *Hydrargyrum ſulphuricum oxydatum.*

Synonyme. Sulphas hydrargyricus. Aetzender Queckſilbervitriol.

Darſtellung. Dieſes Salz wird bei der oben S. 116 beſchriebenen Bereitung der ſchwefeligen Säure als Nebenprodukt erhalten. Will man es als Hauptprodukt Behufs der Bereitung des Queckſilberchlorids oder des überbaſiſchen ſchwefelſauren Queckſilberoxyds darſtellen, ſo gebe man 4 Theile reines (deſtillirtes) Queckſilber und 5 Theile concentrirte Schwefelſäure in eine Porzellanſchale, erhitze dieſe im Sandbad oder über freiem Kohlenfeuer bis zum Sieden ihres Inhalts und unterhalte dieſe Temperatur ſo lange, bis Säure und Metall ſich mit einander verbunden und in eine trockne, weiſse, kryſtalliniſche Salzmaſſe verwandelt haben. Dieſe Salzmaſſe iſt ſchwefelſaures Queckſilberoxyd, welches ſich dadurch auszeichnet, daſs es beim Uebergieſsen mit ſehr vielem heiſsen Waſſer zerfällt in auflösliches ſaures ſchwefelſaures Queckſilberoxyd und in unauflösliches überbaſiſch-ſchwefelſaures Salz von einer ſehr ſchönen citronengelben Farbe. Letzteres war früher officinell und bekannt unter dem Namen *mineraliſcher Turpeth* (*Turpethum minerale*). Es beſteht aus 3 Atomen Oxyd und 2 Atomen Säure, iſt alſo *Snlphas trihydrargyricus* ($3 HgO^2 + 2 SO^3$). Man erhält es rein, wenn es von der überſtehenden Flüſſigkeit getrennt und noch einmal mit heiſsem Waſſer übergoſſen, damit $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht, dann auf einem Filter geſammelt und zwiſchen Flieſspapier an einem ſchattigen Orte getrocknet wird. Am Lichte wird es grau und muſs daher im Dunkeln oder in einem ſchwarz überſtrichenen Glas aufbewahrt werden. Das im Waſſer aufgelöſte ſaure Salz kann durch Verdampfen des Waſſers in weiſsen nadelförmigen Kryſtallen dargeſtellt werden. Dieſe Kryſtalle ziehen an der Luft Feuchtigkeit an und zerflieſsen zu einer ölartigen Flüſſigkeit, welche ehemals unter dem Namen *Queckſilberöl* (*Oleum Mercurii*) bekannt war.

Anwendung. Das neutrale ſchwefelſaure Queckſilberoxyd dient zur Bereitung des Queckſilberchlorids (ſ. S. 350). Das gelbe baſiſche Salz wurde ſonſt als Arzneimittel angewendet.

Phosphorſaures Queckſilberoxyd, ein weiſses, im Waſſer unauflösliches Pulver, wird erhalten, wenn die ſalpeterſaure Queckſilberoxydauflöſung mit einer Auflöſung von phosphorſaurem Natron gefällt wird. Wird der Niederſchlag nach dem Abwaſchen mit wäſſeriger Phosphorſäure digerirt, ſo entſteht das zuerſt von dem Hofapotheker *Wilhelmi* zu Jena

dargestellte, im Wasser *auflösliche phosphorsaure Quecksilberoxyd*, welches aber nicht mehr officinell ist.

Essigsaures Quecksilberoxyd wird *nach Stromeyer* erhalten, wenn man fein zerriebenes rothes Quecksilberoxyd bei gelinder Digestionswärme in concentrirter Essigsäure auflöst und die Auflösung freiwillig verdampfen läfst. Es krystallisirt in 4seitigen, theils durchsichtigen, theils perlmutterglänzenden, durchscheinenden Tafeln, welche an der Luft zwar trocken bleiben, aber nach und nach einen Theil der Säure verlieren und an der Oberfläche gelb werden, wobei ein basisches Salz gebildet wird. Die Krystalle lösen sich nach *Garot* bei + 70° Cels. in 4 Theilen Wasser auf. Wird die Auflösung gekocht, so wird das Oxyd durch die Reaction der Essigsäure zu Oxydul reducirt und der gröfsere Theil des Salzes in essigsaures Quecksilberoxydul verwandelt. Es ist nach *Garot* $HyO^2 + 2\overline{A}$.

Knallsaures Quecksilberoxyd (*Knallquecksilber, Hydrargyrum fulminans*) s. Knallsäure S. 266.

XI. Sauerstoffsäuren und Silberoxyd.

1) Salpetersaures Silberoxyd. *Argentum nitricum.*

Synonyme. Silbersalpeter (*Nitrum Argenti*). *Nitras argenticus*, im geschmolzenen Zustande: *Argentum nitricum fusum* oder Höllenstein (*Lapis infernalis*).

Darstellung. Dieses, bereits im 8ten Jahrhundert bekannt gewesene Silbersalz wird erhalten, wenn man reines Silber in reiner Salpetersäure von etwa 1,20 spec. Gewicht auflöst und die Auflösung durch Abdampfen in gelinder Wärme zur Krystallisation befördert. Hat man kein reines (kupferfreies) Silber, so nimmt man ausgeprägtes (Thaler- oder Guldenstücke), lamellirt und zerschneidet dieses, übergiefst es in einem Glaskolben mit 2 Theilen Salpetersäure von etwa 1,20 spec. Gewicht und erwärmt das Ganze anfangs schwach, nach und nach stärker und zuletzt bis zum Sieden, so lange, bis kein Salpetergas mehr entwickelt wird. Ist dann noch Silber unaufgelöst vorhanden, so giefst man die Auflösung ab und behandelt das rückständige Silber auf gleiche Art noch mit so viel Salpetersäure, als zur vollständigen Auflösung desselben erforderlich ist. Dann dampft man die Auflösung des durch diese Behandlung gebildeten salpetersauren Silber- und Kupferoxyds in einer Porzellanschale bei sehr

gelindem Feuer bis zur Trockne ab, und ſchmilzt die bläulichgrüne trockne Salzmaſſe in einem porzellanen Gefäſs oder auch in einem blanken eiſernen Löffel bei mäſsiger Hitze ſo lange, bis ſie nicht mehr ſchäumt, ſondern ruhig flieſst und ſchwarz erſcheint, oder bis ſich auf der Oberfläche der flieſsenden Maſſe ein Silberhäutchen zu bilden anfängt, und eine mit einem irdenen Pfeifenſtiele herausgenommene Probe ſich in deſtillirtem Waſſer zu einer ganz farbloſen, von Ammoniak nicht mehr blau gefärbt werdenden, Flüſſigkeit auflöſt. Man entfernt jetzt die Maſſe vom Feuer, löſt ſie nach dem Erkalten in heiſsem deſtillirten Waſſer auf, filtrirt die Auflöſung durch mit Waſſer genäſstes Druckpapier und dampft das farbloſe Filtrat, welches jetzt eine Auflöſung von reinem, kupferfreien ſalpeterſauren Silberoxyd darſtellt, in einer Porzellanſchale entweder bis zum Kryſtalliſationspunkte oder, wenn man das Silberſalz zu Höllenſtein verwenden will, bis zur Trockne ab, ſchmilzt, im letzten Falle, die weiſse trockne Salzmaſſe in einem Silbertiegel oder, in Ermanglung deſſelben, in einem kleinen Porzellantöpfchen, und gieſst die flieſsende Maſſe, wenn ſie nicht mehr ſchäumt, ſondern ruhig flieſst, in die ſchwach erwärmte, mit etwas Oel oder Fett ausgeſtrichene Höllenſteinform zu Stängelchen aus, welche in einem gut verſchloſſenen Glas an einem dunkeln Ort aufbewahrt werden. Iſt die Menge des geſchmolzenen Silberſalzes ſehr klein und will man daſſelbe zu recht dünnen Stängelchen formen, ſo ſauge man die flieſsende Maſſe in eine enge, auf der innern Oberfläche ſchwach geölte Glasröhre auf, und ſtoſse dann die zu einem Stängelchen erſtarrte Maſſe mit einem Drahte heraus. Will man das ſalpeterſaure Silberoxyd in Kryſtallform darſtellen, ſo verdampft man die Auflöſung deſſelben bei ſehr ſchwachem Feuer bis zur dünnen Syrupsconſiſtenz oder bis zu dem Punkte, bei welchem ein Tropfen der Flüſſigkeit auf einer kalten Glasplatte Kryſtalle abſetzt, und überläſst ſie dann an einem kühlen Orte der Kryſtalliſation. Man trennt, nach etwa 24 Stunden, die Kryſtalle von der überſtehenden Flüſſigkeit durch Abgieſsen und Abtröpfeln, und dampft letztere aufs Neue zur Kryſtalliſation ab, was man ſo oft wiederholt als noch Silberſalz anſchieſst. Sämmtliche Kryſtalle des Silberſalzes werden zwiſchen Druckpapier an einem ſchattigen Orte getrocknet und in ei-

nem wohl verſchloſſenen mit ſchwarzer Farbe überzogenen Glaſe zum Gebrauch aufbewahrt.

Eine andere (von *Gay-Luſſac* entdeckte) Methode, aus kupferhaltigem Silber ein reines Silberſalz darzuſtellen, beſteht darin, daſs man einen Theil der kupferhaltigen Silberſolution — etwa $\frac{1}{8}$ oder etwas mehr, je nachdem ihr Kupfergehalt iſt — mit Aetzkali- oder Aetznatronlauge niederſchlägt, dann den wohl ausgewaſchenen, noch feuchten Niederſchlag, welcher aus Silber- und Kupferoxydhydrat beſteht, mit der übrigen Solution in Berührung ſetzt und damit, unter öfterm Schütteln, ſo lange digerirt, bis die Auflöſung waſſerklar erſcheint und eine filtrirte Probe derſelben von überſchüſſigem Ammoniak nicht mehr blau gefärbt wird, worauf man die Flüſſigkeit von dem ausgeſchiedenen Kupferoxyd abfiltrirt und bis zur Kryſtalliſation oder Trockne verdunſtet.

Damit man bei dieſen verſchiedenen Operationen keinen Verluſt an Silber erleide, ſo waſche man jedes dabei gebrauchte Filter mit Waſſer aus, und ſcheide aus dem Waſchwaſſer das in demſelben aufgelöſt enthaltene Silber entweder durch Kupfer metalliſch oder durch Kochſalz als Chlorſilber ab (ſ. S. 70 und 71). Auch ſammle man das durch Schmelzen des Silberſalzes oder durch Behandlung der Silberſolution mit Silberoxyd ausgeſchiedene Kupferoxyd, welches immer noch etwas Silber enthält, löſe es gelegentlich in Salpeterſäure oder Schwefelſäure auf und fälle aus der Auflöſung das Silber ebenfalls entweder mit metalliſchem Kupfer oder mit Kochſalz. Daſs man endlich auch das in den Abdampf- und Schmelzgefäſsen hängenbleibende Silberſalz auflöſen und auf die ſo eben angezeigte Art benutzen müſſe, verſteht ſich von ſelbſt.

Erklärung. Die Auflöſung des Silbers (und Kupfers) in Salpeterſäure iſt oben S. 71 erklärt. — Beim Schmelzen des kupferhaltigen Silberſalzes wird das ſalpeterſaure Kupferoxyd zerſetzt, ſo daſs es in Sauerſtoffgas, ſalpetrige Säure und Kupferoxyd zerfällt. Letzteres bleibt mit dem ſalpeterſauren Silberoxyd vermengt und bildet damit eine braunſchwarze Maſſe. Wird dieſe mit Waſſer in Berührung geſetzt, ſo löſt ſich das Silberſalz auf und das Kupferoxyd bleibt zurück. — Das Silberoxyd neutraliſirt die Säuren vollſtändig, iſt alſo eine ſtärkere Baſis als das Kupferoxyd und zerſetzt daher das in der kupferhaltigen Silberauflöſung enthaltene ſalpeterſaure Kupferoxyd, wenn es mit derſelben in Berührung kommt. — Das trockne ſalpeterſaure Silberoxyd

macht, nach *Wetzlar's* Erfahrung, das Eiſen ſo negativelektriſch, daſs es von dieſem nicht zerſetzt wird, kann daher in reinen eiſernen Gefäſsen geſchmolzen werden, ohne daſs es dabei verunreinigt wird. Nur auf naſſem Weg erfolgt Zerſetzung und man darf daher eine Silberauflöſung nicht in eiſernen Gefäſsen behandeln. — Das ſtarke Schäumen des ſchmelzenden kupferhaltigen Silberſalpeters wird durch das Entweichen der ſalpetrigen Säure und des Sauerſtoffgaſes veranlaſst.

Eigenſchaften. Das ſalpeterſaure Silberoxyd kryſtalliſirt in waſſerhellen 4- und 6ſeitigen Tafeln, welche beim Trocknen weiſs und undurchſichtig werden und luftbeſtändig ſind (werden ſie an der Luft feucht, ſo enthalten ſie entweder freie Säure oder ſalpeterſaures Kupferoxyd). Er wird vom Lichte, ſo wie von den meiſten organiſchen Subſtanzen partiell zerſetzt und ſchwarz, färbt daher die Haut und andere organiſche Körper ſchwarz. Es ſchmilzt leicht in der Hitze zu einer farbloſen Flüſſigkeit, die beim Erkalten zu einer weiſsen, ſtrahlig kryſtalliniſchen Maſſe (zu Höllenſtein) erſtarrt, bei ſtärkerer Erhitzung aber eine ſchwarze Farbe annimmt. Es ſchmeckt höchſt widerlich bitter, metalliſch ätzend und wirkt giftig; ſein Gegengift iſt Kochſalz, von welchem es in Chlorſilber verwandelt wird. Es reagirt nicht auf Lackmus und iſt daher als völlig neutral zu betrachten. Es löſt ſich leicht im Waſſer und auch im Alkohol auf. Seine Auflöſung wird von Waſſerſtoff, Phosphor, Kupfer und andern einfachen Stoffen metalliſch, von Salzſäure und allen auflöslichen Chlormetallen aber weiſs gefällt; der weiſse Niederſchlag, welcher Chlorſilber iſt, wird vom Lichte ſchnell gefärbt und zuletzt faſt ſchwarz. Es beſteht aus 1 Atom Oxyd und 1 Atom Säure. Seine chemiſche Formel iſt $AgO + NO^5$ (oder $\dot{Ag}\overset{:.:.:}{N}$) und ſein Atomengewicht, d. h. ſeine Verbindungszahl = 170.

Prüfung. Das kryſtalliſirte ſalpeterſaure Silber muſs farblos, trocken, leicht und ohne Rückſtand auflöslich im Waſſer ſeyn und, im aufgelöſten Zuſtande, von Salzſäure vollſtändig zerſetzt werden, ſo daſs beim Verdampfen der von dem Chlorſilber abfiltrirten Flüſſigkeit in einem Glaskölbchen keine Spur von einer ſalzartigen Materie zurückbleibt. — Das geſchmolzene und geſtängelte Salz (der Höllenſtein) ſoll weiſs oder höchſtens lichtgrau ſeyn, im Bruch ein vom Mittelpunkt aus ſternförmig-ſtrahliges Gefüge haben und im Waſſer leicht und vollſtändig auflöslich ſeyn. Erſcheint es dunkelgrau oder ſchwarz und löſt es ſich im Waſſer nicht ganz auf, ſo enthält es eingemengtes Silber- oder Kupferoxyd. Letzteres erkennt man daran, daſs es von der Aetzammoniakflüſſigkeit mit blauer Farbe aufgelöſt wird.

Ist der Bruch des geschmolzenen Salzes nicht strahlig, sondern glanzlos, so kann man annehmen, dafs es mit Salpeter verfälscht sey. Diesen entdeckt man, wenn der Höllenstein in Wasser aufgelöst, dann mit Salzsäure gefällt und die abfiltrirte Flüssigkeit verdampft wird, wo dann das Kalisalz zurückbleibt.

Anwendung. Das salpetersaure Silberoxyd wird innerlich als Arzneimittel und äusserlich als Aetzmittel angewendet. Es wirkt ätzend, weil es sehr geneigt ist, den Sauerstoff seines Oxyds und, mit diesem, seine Säure an organische Substanzen abzutreten, wodurch diese langsam oxydirt oder verbrannt werden. Es dient ferner als das empfindlichste Reagens für Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, für Blausäure, arsenige Säure und für alle im Wasser auflösliche Chloride, Bromide und Jodide. Auch wendet man es zum Schwarzfärben der Haare und zum Zeichnen der Leinewand u. s. w. an. Die *haarschwärzende Pomade* wird erhalten, wenn man 1 Drachme Silbersalpeter oder Höllenstein mit 1 Scrupel Kalihydrat und etwas Rosenwasser zusammenreibt und dieses Gemenge mit 2 — 4 Unzen irgend einer Pomade innigst vermischt. — Die Flüssigkeit zum Zeichnen der Leinewand ist eine Auflösung von 1 Drachme Höllenstein und eben so viel Gummi in 2 Loth destillirtem Wasser. Man schreibt damit auf die vorher mit einer Auflösung von kohlensäuerlichem Natron oder Kali befeuchtete und wieder getrocknete Stelle der zu zeichnenden Waare, und läfst das Geschriebene einige Stunden lang im Sonnenlichte liegen, wodurch dasselbe sichtbar und unauslöschlich gemacht wird. — Endlich benutzt man die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds auch als ein fäulnifswidriges Mittel bei Aufbewahrung anatomischer Präparate und zur Erhaltung des auf Seereisen mitzunehmenden Trinkwassers. Soll letzteres gebraucht werden, so wird das Silber mit etwas Kochsalzauflösung ausgefällt.

Salpetersaures Silberoxyd - Ammoniak wird erhalten, wenn man zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd so lange Aetzammoniakflüssigkeit mischt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst ist. Das Resultat ist eine wasserhelle alkalische Flüssigkeit, die beim Abdampfen krystallisirt. Die Krystalle bestehen aus 1 Atom Silberoxyd, 2 Atomen Ammoniak und 1 Atom Salpetersäure. Die Auflösung dieses Salzes dient als Reagens für freie arsenige Säure.

Kohlensaures Silberoxyd ist ein weisses, im Wasser unauflösliches Pulver. Es wird erhalten, wenn salpetersaure Silberauflösung mit kohlensäuerlichem Kali oder Natron gefällt wird.

2) Schwefelsaures Silberoxyd. *Argentum sulphuricum.*

Synonyme. Silbervitriol. *Sulphas argenticus.*

Darstellung. Dieses blofs als Reagens gebraucht werdende Salz erhält man, 1) wenn fein zer-

theiltes (gefälltes) metallisches Silber in einem Glaskolben mit seinem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure so lange gekocht wird, bis sich keine schwefelige Säure mehr entwickelt und das Ganze in eine weisse trockne Salzmasse verwandelt ist ($Ag + 2SO^3 = (AgO + SO^3) + SO^2$), und 2) wenn eine Auflösung von 1 Theil salpetersaurem Silberoxyd mit einer concentrirten Auflösung von 1 Theil krystallisirtem schwefelsauren Natron vermischt wird. Im letzten Fall entsteht durch doppelte Zersetzung schwefelsaures Silberoxyd, welches sich als ein weisses Pulver ausscheidet, und salpetersaures Natron, welches in dem vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt. Ersteres wird nach einigen Stunden von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, einigemal mit kaltem destillirten Wasser ausgewaschen, auf ein Filter gebracht und zwischen Fliesspapier getrocknet. Die abgegossene Flüssigkeit und das Waschwasser enthalten noch etwas schwefelsaures Silberoxyd aufgelöst. Dasselbe kann durch Vermischen mit einer Kochsalzauflösung zu Chlorsilber niedergeschlagen und dieses gelegentlich auf reines Silber benutzt werden.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Silberoxyd ist ein weisses krystallinisches Pulver von sehr scharfem und zusammenziehendem Metallgeschmack. Es löst sich in 100 Theilen kalten und 88 Theilen kochenden Wassers auf. Aus seiner heissen Auflösung krystallisirt es, beim Erkalten derselben, in weissen glänzenden Nadeln. Es wird am Lichte schwarz und schmilzt in der Hitze zu einer gelben durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erstarren durchsichtig bleibt. Es besteht aus 1 Atom Oxyd und 1 Atom Säure, ist also $AgO + SO^3$ ($\dot{Ag}\dddot{S}$) = 156.

Anwendung. Das schwefelsaure Silberoxyd wird als Reagens auf Salzsäure und Chloride nur dann angewendet, wenn in der zu prüfenden Flüssigkeit auch Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze vorhanden sind. In der Glasmalerei bedient man sich desselben zur Darstellung solcher Gegenstände, welche durchsichtig gelb und auf der Oberfläche irisirend erscheinen sollen.

Phosphorsaures Silberoxyd, welches durch Fällung der salpetersauren Silberauflösung mit einem (nicht geglühten) phosphorsauren Alkali erhalten wird, ist ein gelbes, im Wasser unauflösliches Pulver.

Pyrophosphorſaures Silberoxyd, gebildet durch Fällung einer Silberſolution mit *geglühtem* phosphorſauren Natron, iſt ebenfalls pulverförmig, aber nicht gelb, ſondern weiſs. Keines dieſer Silberſalze iſt officinell, aber die Verſchiedenheit der Farbe derſelben dient zur Beurtheilung der Natur des phosphorſauren Natrons u. ſ. w.

Eſſigſaures Silberoxyd, welches als Reagens bei der Prüfung der eſſigſauren Salze auf Salzſäure oder Chloride angewendet wird, erhält man, wenn man reines oder kohlenſaures Silberoxyd in kochender verdünnter Eſſigſäure auflöſt und die filtrirte Auflöſung durch Abkühlen kryſtalliſiren läſst, oder wenn eine concentrirte Auflöſung von ſalpeterſaurem Silberoxyd mit einer concentrirten Auflöſung von eſſigſaurem Kali oder Natron vermiſcht wird. Der im letzten Fall erfolgende klein kryſtalliniſche Niederſchlag iſt eſſigſaures Silberoxyd, welches nach Abſonderung der überſtehenden Flüſſigkeit in kochendem Waſſer aufgelöſt und kryſtalliſirt wird. Dieſes Salz ſchieſst in leichten, perlmutterglänzenden, biegſamen Nadeln an, welche beim Glühen in offenen Gefäſsen Eſſigſäure ausſtoſsen und reines metalliſches Silber von der Form der Kryſtalle hinterlaſſen. Es fordert zu ſeiner Auflöſung 100 Theile kaltes Waſſer. Wird es deſtillirt, ſo giebt es faſt reine concentrirte Eſſigſäure aus. Es enthält kein Kryſtallwaſſer. Seine chemiſche Formel iſt $AgO + \bar{A}$ (oder $\dot{A}g\bar{A}$).

Ameiſenſaures Silberoxyd entſteht am leichteſten durch doppelte Zerſetzung von ameiſenſaurem Alkali und ſalpeterſaurem Silberoxyd. Es iſt ein weiſses Pulver, welches beim Erwärmen in Kohlenſäure, Waſſer und metalliſches Silber zerfällt und nicht lange aufbewahrt werden kann.

Knallſaures Silberoxyd wird auf die oben S. 266 beſchriebene Art bereitet. Es iſt ein höchſt gefährliches Präparat, deſſen Darſtellung nur den kundigſten, vorſichtigſten und in allen chemiſchen Verrichtungen geübteſten Arbeitern anvertraut werden darf. Es iſt nicht officinell, aber der angehende Pharmaceute muſs wiſſen, daſs es ſich jedesmal bildet, wenn eine ſaure ſalpeterſaure Silberauflöſung mit Alkohol behandelt wird, und daſs es ſchon bei gelindem Reiben, Erwärmen u. ſ. w. furchtbar explodirt.

Goldſauerſtoffſalze, d. h. Verbindungen von Goldoxyd mit Sauerſtoffſäuren exiſtiren nicht.

Platinſauerſtoffſalze ſind nicht officinell.

Dritte Abtheilung.

Von den Sauerſtoffſalzen mit ammoniakaliſcher, organiſcher und ätheriſcher Baſis.

I. Sauerſtoffſäuren und Ammoniak.

1) Salpeterſaures Ammoniak. *Ammonium nitricum.*

Synonyme. Flammender Salpeter (*Nitrum flammans*). *Nitras ammonicus.*

Darſtellung und *Eigenſchaften.* Dieſes im 17ten Jahrhundert von *Glauber* entdeckte und von *Hy. Davy* (ſ. deſſen *Researches* p. 85) näher unterſuchte Salz wird erhalten, wenn man chemiſch reine Salpeterſäure mit Aetzammoniakflüſſigkeit oder mit kohlenſaurem Ammoniak ſättigt und die Flüſſigkeit bis zum Kryſtalliſationspunkte verdunſtet. Das Salz kryſtalliſirt bei langſamem Verdunſten und Abkühlen in 6ſeitigen Prismen mit 6ſeitigen pyramidalen Zuſpitzungen, beim kochenden Verdampfen aber in Faſern, d. h. in langen, weichen biegſamen Nadeln; wird es ſo lange erhitzt, bis alles Waſſer entfernt iſt, ſo erſtarrt es beim Abkühlen zu einer weiſsen durchſcheinenden Maſſe. Es hat einen ſcharf ſalzigen, bitterlich kühlenden Geſchmack, zerflieſst an feuchter Luft und löſt ſich daher ſehr leicht im Waſſer auf. Wird es mit Sand vermengt und bis zu $+ 250°$ Celſ. erhitzt, ſo zerfällt es ganz in Waſſer und Stickſtoffoxydulgas (ſ. S. 107), wobei weder ein Rückſtand bleibt, noch ein anderes Produkt gebildet wird. Bei einer höhern Temperatur ſtöſst es einen weiſsen Rauch aus und giebt ſalpetrigſaures Ammoniak, freies Ammoniak und Salpetergas. Wird es endlich einer Temperatur von $+ 300$ bis $320°$ Celſ. ausgeſetzt, ſo verbrennt es ziſchend und mit ſchwach gelber Flamme, daher ſein Name: *flammender Salpeter.* Es beſteht in ſeinem prismatiſch kryſtalliſirten Zuſtand aus 1 Atom Ammoniak, 1 Atom Salpeterſäure und 1 Atom Waſſer, iſt alſo $H^4NO + NO^5$. Das eingekochte dichte Salz enthält nur $\frac{1}{2}$ Atom Waſſer und iſt alſo wahrſcheinlich aus gleichen Atomen ſalpeterſaurem Ammoniak ($H^3N + NO^5$) und ſalpeterſaurem Ammoniumoxyd ($H^4NO + NO^5$) zuſammengeſetzt. Es

ist nicht so leicht zersetzbar, wie das krystallisirte Salz, und sublimirt zum Theil unverändert, wenn es erhitzt wird; man könnte es *pyrosalpetersaures Ammoniak* nennen.

Anwendung. Das salpetersaure Ammoniak war ehemals officinell. Jetzt wird es nur noch zur Darstellung des Lustgases und zum Verbrennen des mit erdiger oder metallischer Materie vermengten oder verbundenen Kohlenstoffes angewendet.

2) Kohlensaures Ammoniak. *Ammonium carbonicum.*

Synonyme. Trocknes flüchtiges Alkali oder Laugensalz (*Alcali volatile siccum*).

Arten und Gewinnung desselben. Das Ammoniak kann sich mit der Kohlensäure in verschiedenen Verhältnissen verbinden und damit 1) halbkohlensaures, 2) dreiviertelkohlensaures und 3) einfaches oder neutrales kohlensaures Ammoniak bilden. Von diesen 3 Salzen ist nur das zweite officinell, welches erhalten wird, wenn man ein Gemenge von 1 Theil Salmiak und 2 Theilen Kreide (kohlensaurem Kalk) in einer Retorte der Einwirkung des Feuers aussetzt. Dieses Salz bildet sich auch bei der Verkohlung thierischer Körper, z. B. der Knochen, Klauen, Hörner u. s. w., tritt aber hier nicht rein, sondern vermengt mit brenzlichem Thieröl und blausaurem Ammoniak (Cyanammonium) auf, und führt in diesem Zustande den Namen *brenzlich - öliges kohlensaures Ammoniak* (*Ammonium carbonicum pyro - oleosum*). Ehemals stellte man dieses durch trockne Destillation des Hirschhorns dar und nannte es *flüchtiges Hirschhornsalz* (*Sal volatile Cornu Cervi*). Der *Spiritus Urinae*, welcher durch Destillation des gefaulten Harns erhalten wird und den schon *R. Lull* kannte, ist eine Auflösung von halb- und dreiviertelkohlensaurem Ammoniak in Wasser. *Van Helmont* fällte das Ammoniaksalz aus dieser Auflösung durch Vermischen derselben mit Weingeist. Das gefällte Salz ist nach *Fischer* (s. *Schweigger's* Jahrbuch für Chem. u. Phys. Bd. 23. S. 123.) neutrales kohlensaures Ammoniak; es führte den Namen *Offa Helmontii.*

Darstellung a) *des officinellen reinen kohlensauren Ammoniaks: Bucholz* giebt zur Darstellung dieses Salzes folgende recht zweckmäſsige Vorschrift: 1 Theil fein gepulvertes Chlorammonium (Salmiak) und 2 Theile durch anhaltendes Erwärmen in einem eisernen Topfe wohl ausgetrocknete ebenfalls fein gepulverte Kreide menge man auf das genaueste, fülle mit dem Gemenge eine Retorte von gutem und mäſsig dickem Glas und 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll weiter Mündung, bis an den Hals an, und rüttle die Retorte so lange

behutſam, bis ſich das Gemenge nicht mehr ſetzt; hierauf lege man die Retorte in die Sandkapelle ſo ein, daſs nur ein halber Finger breit hoch Sand unter derſelben liege und ſie bis an den Retortenhals völlig mit Sand umhüllt iſt. Jetzt füge man eine wohl anſchlieſsende Vorlage an, ſo daſs der Retortenhals bis in die Mitte des Raums der Vorlage reiche, applicire zum freien Ausgang der durch die Wärme ausgedehnt werdenden atmoſphäriſchen Luft ein dünnes breit gedrücktes Glasröhrchen zwiſchen die Fugen und verkitte übrigens die Fugen mit einem guten Kitt aus Gyps, Mehlkleiſter und Mehl. Die Vorlage ſelbſt darf nur halb ſo groſs (geräumig) wie die Retorte ſeyn, und muſs zur Sommerszeit zur ſchnellern Verdichtung des dampfförmig übergehenden kohlenſäuerlichen Ammoniaks in Waſſer gelegt, oder noch beſſer mit naſſen immer feucht gehaltenen Lappen, und zur Winterszeit, wenn es im Laboratorio nicht kälter iſt als die Kälte des Schnees beträgt, mit Schnee umlegt werden. Iſt alles ſo zugerichtet, ſo gebe man ein ſchwaches Kohlenfeuer, damit die Kapelle und die Retorte allmählig durch und durch erwärmen und die feuchten Dünſte, die das Gemenge noch enthält, allmählig entweichen können, worauf man das Feuer allmählig verſtärkt, bis zuletzt die Kapelle am Boden glüht, mit welchem Feuer man ſo lange anhält, bis die Vorlage an der, dem Retortenhalſe gegenüber ſtehenden Stelle nicht mehr erwärmt wird und das Sublimat ſich nicht mehr vermehrt. Nach dem Erkalten der Retorte nehme man die Vorlage ab, ſondere das ſublimirte kohlenſäuerliche Ammoniak aus der Vorlage und hebe es unter ſeinem Namen in Gläſern mit weiter Oeffnung und wohl eingeriebenen Glasſtöpfeln auf. Die Ausſcheidung des Sublimats aus der Vorlage befördert man folgender Maſsen am beſten: Man halte einen, an der Spitze breit geſchlagenen und ſcharfen, gehörig langen und, wenn es nöthig iſt, gekrümmten Drath bereit, erwärme hierauf die Vorlage an einer Stelle über wenigen glühenden Kohlen; das Sublimat wird an der erwärmten Stelle zum Theil flüſſig, zum Theil wird der geringe am ſtärkſten erwärmte Antheil gasförmig ausgedehnt und treibt die darüber liegende Schicht von den Wänden der Vorlage ab, ſo daſs man ſie gar leicht mit dem Drath abſtoſsen und ſo nach und nach das ganze Sublimat

aus der Vorlage, ohne derselben zu schaden, trennen kann. Auch trägt bisweilen ein mehrtägiges Stehen der Vorlage an einem feuchten Ort dazu bei, daſs man das Sublimat leicht herausstoſsen kann. — Das erhaltene kohlensäuerliche Ammoniak beträgt bei einem richtigen Verfahren beinahe so viel als man Salmiak angewendet hat (von 16 Unzen 15 — 16 Unzen). — In die erkaltete Retorte gebe man zum Aufweichen und Auflösen der rückständigen Masse von Chlorcalcium und kohlensaurem Kalk (Kreide) etwas Wasser und benutze die erhaltene Flüssigkeit auf reines Chlorcalcium.

Besitzt man gute feuerfeste irdene Retorten, so kann man mit mehr Feuerersparniſs die vorstehende Arbeit darin vornehmen. Zu dem Ende muſs die Retorte mit einem Beschlage von Lehm, Hede und etwas Hammerschlag beschlagen und am Boden mit einer Hülle von Eisenblech umgeben werden, worauf man sie, mit dem Material gefüllt, in einen Reverberirofen legt und nach angefügter Vorlage bei steigendem Feuer wie vorhin destillirt.

Das im Handel vorkommende kohlensaure Ammoniak ist nicht immer ganz rein und muſs daher, wenn es zum pharmaceutischen oder medicinischen Gebrauche bestimmt ist, umsublimirt werden, wobei man auf die so eben beschriebene Art verfährt. Man giebt nämlich das käufliche Salz in eine mit einem weiten Halse versehene Retorte, fügt an dieselbe eine Vorlage, legt diese in eine mit kaltem Wasser oder mit Schnee gefülltes Gefäſs und erhitzt hierauf die Retorte nach und nach gelinde und so lange, bis der ganze sublimirbare Inhalt derselben in die Vorlage übergegangen ist. Das Sublimat wird aus der Vorlage genommen und unter dem Namen: *Ammonium carbonicum depuratum* in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Darstellung b) *des brenzlich - öligen kohlensauren Ammoniaks.* Dieses Salz wird im Groſsen durch trockne Destillation thierischer Körper gewonnen und unter dem Namen *Hirschhornsalz* oder *flüchtiges Knochensalz* in den Handel gebracht. Man bereitete es ehemals auf *Alberti's* Vorschlag (s. dessen *Dissertatio de salibus alkalino - volatilibus. Halae* 1752) künstlich auf die Art, daſs man 32 Theile rei-

nes ſublimirtes kohlenſaures Ammoniak mit 1 Theil rectificirtem Knochenöle (*Dippel's* thieriſchem Oele) genau vermengte, und das Gemenge bei mäſsigem Feuer ſublimirte, aber die Herausgeber der neuen preuſs. Pharmacopöe ſahen wohl ein, daſs dieſes gekünſtelte Salz kein wahres *Sal Cornu Cervi* ſey und ſie ſchrieben daher vor, letzteres durch trockne Deſtillation des Hirſchhorns, oder der vom Fette gereinigten Knochen darzuſtellen. Die Anwendung der Knochen hätte nicht geſtattet werden ſollen, denn dieſe liefern, wenn ſie auch von anhängendem Fette ganz befreit worden ſind, ein Salz, welches immer etwas brenzliche Fettſäure oder *Berthollet's* zooniſche Säure enthält.

Man unternimmt die Deſtillation des Hirſchhorns (oder der Knochen) entweder in einer irdenen oder in einer guſseiſernen Tubulatretorte. Man füllt dieſelbe faſt ganz mit kleinen Stücken (Segmenten) von Hirſchhorn an, mauert ſie dann in einen Reverberirofen und verbindet ihren Hals luftdicht mit einer tubulirten Vorlage, deren Tubulus mit einer 2ſchenkeligen Gasleitungsröhre verſehen ſeyn muſs, damit die während der Deſtillation ſich entwickelnden Gasarten und Dämpfe entweichen können. Man leitet den äuſsern Schenkel der Gasleitungsröhre in ein Gefäſs, welches etwas Waſſer enthält, um darin die mit übergehenden ammoniakaliſchen Dämpfe zu verdichten, und ſchreitet dann zur Deſtillation. Man beginnt dieſe mit ſchwachem Feuer und verſtärkt daſſelbe nur nach nnd nach, bis die Vorlage warm wird. Man unterhält das Feuer bei dieſem Hitzgrade, verſtärkt es aber, wenn die Vorlage anfängt, kälter zu werden, bis zum Glühen der Retorte, und fährt fort zu feuern, ſo lange, bis die durch die Deſtillationsprodukte von Neuem erwärmte Vorlage ſich wieder abkühlt, worauf man das Feuer ausgehen und den Apparat erkalten läſst. Die Produkte der Deſtillation ſind 1) verſchiedene brennbare Gasarten, welche durch die Glasröhre entweichen, 2) brenzlich-öliges kohlenſaures Ammoniak, welches als eine trockne bräunliche Salzmaſſe an den Seiten und im obern Theile der Vorlage adhärirt, 3) eine wäſſerige Flüſſigkeit, welche aus brenzlich-öligem kohlenſanren Ammoniak und Waſſer beſteht und nnter dem Namen *Hirſchhorngeiſt* (*Spiritus Cornu Cervi* oder *Liquor Ammo-*

nii pyro-oleoſi) bekannt iſt, und endlich 4) ein ſtinkendes brenzliches Oel, *Hirſchhornöl* (*Oleum Cornu Cervi, Oleum animale foetidum*) genannt. Man gieſst zuerſt den flüſſigen Inhalt der Vorlage auf ein mit Waſſer genäſstes Filter von Druckpapier aus, damit die wäſſerige Flüſſigkeit ſich filtrirend von der öligen trenne, worauf beide Flüſſigkeiten unter ihrem Namen in gut verſchloſſenen Gläſern aufbewahrt werden, ſammelt dann das verdichtete Salz auf Löſchpapier, vermengt es mit dem Doppelten ſeines Gewichts gepulverten trocknen weiſsen Bolus und ſublimirt es aus einer Glasretorte im Sandbad in eine kleine, mit kaltem Waſſer oder Schnee umgebene, Vorlage. Iſt die Menge des verdichteten Salzes zu klein, um geſammelt und auf die vorgeſchriebene Art behandelt werden zu können, ſo ſchütte man etwas gepulverten Bolus in die Vorlage, verſchlieſse den Hals derſelben mit Blaſe, welche in der Mitte mit einer Nadel durchſtochen worden, treibe dann durch die Wärme des Sandbades alles in der Kugel der Vorlage enthaltene Salz in den vorher mit Flieſspapier gereinigten engen Raum des Halſes auf und begünſtige die Verdichtung des ſublimirten Salzes durch Aufſchlagen eines mit ganz kaltem Waſſer genäſsten Tuches. Das ſublimirte Salz wird dann herausgenommen und unter dem Namen *gereinigtes Hirſchhornſalz* in einem gut verſchloſſenen Glas aufbewahrt. . — Ueber das Verfahren der Darſtellung dieſes Salzes im Groſsen ſ. *Göttling's* praktiſche Vortheile und Verbeſſerungen u. ſ. w. Erſte Sammlung, 3te Auflage S. 85 ff.

Erklärung. Wenn Salmiak und Kreide in hoher Temperatur auf einander wirken, ſo zieht das Calcium der Kreide das Chlor des Salmiaks an und entläſst dafür ſeinen Sauerſtoff und ſeine Kohlenſäure an das vom Chlor verlaſſene Ammonium, wodurch Chlorcalcium und (halb-) kohlenſaures Ammoniumoxyd gebildet werden. Erſteres verbindet ſich im Augenblicke ſeines Entſtehens mit 1 Atom Kreide zu phosgenſaurem Kalk, welcher als eine feuerbeſtändige Verbindung zurückbleibt, während letzteres durch die Wärme in Dampf verwandelt und in die Vorlage übergetrieben wird, wo es ſich durch Abkühlung zu einer weiſsen Salzmaſſe verdichtet. Der Umſtand, daſs das Chlorcalcium ſich mit einem Aequivalent Kreide verbindet und dieſe unthätig macht, fordert, daſs zur *Zerſetzung* von 1 Atom Salmiak 2 Atome Kreide angewendet werden. Der ganze Prozeſs kann ſymboliſch durch die Formel: $2 H^4NCl + 2(2 CaO + CO^4) = (2 H^4NO + CO^4) + (2 CaCl + 2 CaO + CO^4$

$= 4CaO + Cl^2CO^2$) dargeſtellt werden. Während der Sublimation des halbkohlenſauren Ammoniumoxyds zerfällt ein Theil deſſelben in Ammoniak, welches gasförmig entweicht, und in neutrales kohlenſaures Ammoniumoxyd, welches ſich mit dem baſiſchen Salze zu dreiviertelkohlenſaurem Ammoniak (Ammoniumoxyd) verbindet. — Der Vorgang im Prozeſſe der trocknen Deſtillation thieriſcher Körper iſt oben S. 258 bei der Bildung der thieriſchen Kohle erklärt.

Eigenſchaften. Das auf die vorgeſchriebene Art durch Sublimation gewonnene kohlenſaure Ammoniak iſt eine weiſse, mehr oder weniger durchſcheinende Salzmaſſe, welche wie Ammoniak riecht und reagirt, ſcharf alkaliſch ſchmeckt, und ſich bei gewöhnlicher Temperatur partiell, mit Hinterlaſſung von neutralem kohlenſauren Ammoniak, in der Wärme aber vollſtändig verflüchtigt. Es löſt ſich in 3 Theilen kalten Waſſers, aber nicht im Weingeiſt auf, wird daher durch dieſe Flüſſigkeit aus ſeiner Auflöſung niedergeſchlagen. Wird es in einem verſchloſſenen Gefäſs in der kleinſten Menge warmen Waſſers aufgelöſt, ſo kryſtalliſirt es beim Erkalten in rhombiſchen Oktaëdern mit abgeſtumpften Endſpitzen. Es beſteht in unzerſetztem Zuſtande, der Theorie nach, aus 2 Atomen Ammoniak, 1 Atom Kohlenſäure und 2 Atomen Waſſer; *Berzelius* betrachtet es als dreiviertelkohlenſaures Ammoniak mit $15\frac{1}{4}$ Procent Waſſer begabt, in welchem Fall es als eine Zuſammeſetzung aus 1 Atom neutralem und 1 Atom baſiſchem kohlenſauren Ammoniak durch die Formel $(2H^4NO + CO^4) + (H^4NO + CO^4)$ dargeſtellt werden könnte. Das Verhältniſs ſeiner Beſtandtheile iſt jedoch, wie ſchon *Hy. Davy* gezeigt und auch *Martius*, *Gempt* (ſ. *Brandes* Archiv Bd. 9. S. 136 und Bd. 11. S. 355) u. A. gefunden haben, nicht beſtändig ſondern variirt nach den verſchiedenen Umſtänden ſeiner Bereitung, Verſendung, Aufbewahrung u. ſ. w.

Das Hirſchhornſalz iſt in ſeinen Eigenſchaften dem reinen officinellen kohlenſauren Ammoniak gleich und unterſcheidet ſich von dieſem bloſs darin, daſs es ſelten ganz farblos, ſondern immer gelblichweiſs iſt, und unangenehm nach ätheriſch-thieriſchem Oele riecht und ſchmeckt.

Kohlenſaure Ammoniakflüſſigkeit.

Eine Auflöſung von 1 Theil gereinigtem kohlenſauren Ammoniak in 5 Theilen deſtillirten Waſſers

ſtellt den officinellen *Liquor Ammonii carbonici* dar. Dieſe Flüſſigkeit, welche auch *Spiritus Salis ammoniaci aquoſus* genannt wird, wurde ehemals auf die Art bereitet, daſs man ein Gemenge von 1 Theil Salmiak, 2 Theilen Potaſche und 4 bis 6 Theilen Waſſer ſo lange deſtillirte, bis das zuerſt in die Vorlage übergegangene trockne kohlenſaure Ammoniak von dem nachher deſtillirten Waſſer wieder aufgelöſt war, wodurch aber nie ein gleichförmiges Präparat erhalten wurde.

Brenzlich - ölige Ammoniakflüſſigkeit.

Auch die wäſſerige Auflöſung des brenzlich - öligen kohlenſauren Ammoniaks, welche bei der Deſtillation des Hirſchhorns zugleich mit dem Hirſchhornſalz und dem empyreumatiſchen Oel erhalten wird und den Namen *Hirſchhorngeiſt* (*Spiritus Cornu Cervi* führt) führt, iſt officinell. Sie wird, nach Abſcheidung von dem empyreumatiſchen Oele, nochmals der Deſtillation unterworfen, bis die Hälfte der Flüſſigkeit übergegangen iſt, und das Deſtillat, welches eine weingelbe Farbe hat, und den ſtarken Geruch und Geſchmack des Hirſchhornſalzes beſitzt, unter dem Namen *brenzlich - ölige kohlenſaure Ammoniakflüſſigkeit* (*Liquor ammonii carbonici pyro - oleoſi ſ. Spiritus Cornu Cervi rectificatus*) zum Gebrauch aufbewahrt. Der rohe Hirſchhorngeiſt enthält nach *Doebereiner* (ſ. *Trommsdorff's* Journ. d. Pharm. Bd. 23. St. 2. S. 64), auſser brenzlich - öligem kohlenſauren Ammoniak, immer mehr oder weniger Cyanammonium, welches bei der Deſtillation nicht mit übergeht, ſondern theils zerſetzt wird, theils zurückbleibt. „Es findet alſo, ſagt *Dulk*, zwiſchen dem rohen und dem rectificirten Präparat ein Unterſchied Statt, welcher in mediciniſcher Hinſicht zu beachten iſt.“

Prüfung. Das kohlenſaure Ammoniak iſt rein und gut, wenn es farblos und trocken iſt, ſtark ammoniakaliſch riecht, ſich in der Wärme leicht und vollſtändig verflüchtigt und, mit verdünnter Salpeterſäure geſättigt, eine Flüſſigkeit bildet, welche weder von ſalpeterſaurem Silberoxyd weiſs, noch von Hydrothionwaſſer farbig gefällt wird. — Die wäſſerige Auflöſung dieſes Salzes ſoll farblos ſeyn, ein ſpec. Gewicht von 1,050 bis 1,060 haben, beim Vermiſchen mit Alkohol einen ſalzigen Niederſchlag (*Oſſa Helmontii*) geben und ſich beim Erhitzen vollſtändig verflüchtigen.

Das Hirſchhornſalz ſoll nicht braun, ſondern gelblichweiſs, trocken, nach ätheriſchem Thieröle riechend und übrigens mit den Eigenſchaften des reinen kohlenſauren Ammoniaks begabt ſeyn.

Halbkohlenſaures Ammoniak, waſſerleeres kann nur auf pneumatiſchem Wege gebildet werden dadurch, daſs man trocknes Ammoniakgas mit trocknem Kohlenſäuregas in Berührung ſetzt. In dem Augenblicke der Berührung verdichten ſich beide Gasarten in dem Verhältniſſe von 2 : 1 dem Volumen nach zu einer kryſtalliniſchen Salzmaſſe, welche $2 H^3N + CO^4$ oder, wenn man annimmt, daſs keine waſſerleeren Ammoniakſalze exiſtiren, $H^3N + CyO + 3 Aq.$ (*cyanigſaures Ammoniak*) iſt.

Neutrales kohlenſaures Ammoniak ($H^4NO + CO^4$) entſteht, wenn man das officinelle kohlenſaure Ammoniak einige Zeit in einem offenen Glaſe ſtehen läſst; es verdunſtet dann ein Theil Ammoniak, wodurch neutrales Salz gebildet wird, welches als eine geruchloſe, in 8 Theilen kalten Waſſers auflösliche Salzmaſſe zurückbleibt.

Schwefelſaures Ammoniak ($H^4 NO + SO^3$) kann durch Sättigung der Schwefelſäure mit ätzendem oder kohlenſaurem Ammoniak und nachheriges Verdunſten der neutralen Auflöſung, in plattgedrückten prismatiſchen Kryſtallen erhalten werden. Es wird Behufs der Darſtelluug des Salmiaks und des kohlenſauren Ammoniaks im Groſsen auf die Art bereitet, daſs man eine Auflöſung des unreinen, aus gefaultem Harn oder Knochen erhaltenen, kohlenſauren Ammoniaks mit Eiſenvitriol oder Gyps behandelt, wodurch in Folge eines Austauſches der Beſtandtheile dieſer Salze ſchwefelſaures Ammoniak und kohlenſaures Eiſenoxydul oder kohlenſaurer Kalk gebildet werden.

Phosphorſaures Ammoniak wird auf die oben S. 150 beſchriebene Art, oder, noch beſſer, durch Sättigung einer concentrirten Auflöſung von reiner Phosphorſäure mit Aetzammoniakflüſſigkeit, bis letztere vorwaltet, d. h. bis die flüſſige Verbindung ſtark alkaliſch reagirt, gebildet und durch Abkühlen der Auflöſung kryſtalliniſch dargeſtellt. Es iſt nicht officinell, bildet aber mit phosphorſaurem Natron das oben S. 589 genannte Doppelſalz.

Goldſaures Ammoniak oder *Knallgold* (*Aurum fulminans*) wird erhalten, wenn eine Auflöſung von Goldchlorid mit überſchüſſiger Aetzammoniakflüſſigkeit gefällt und damit einige Stunden lang digerirt wird. Der gebildete gelbbraune Niederſchlag, welcher das verlangte Präparat, nämlich $H^3N + AuO^3$ darſtellt, wird auf einem Filter geſammelt, mit kochendem deſtillirten Waſſer ſo lange gewaſchen, bis dieſes rein abläuft, d. h. bis es nicht mehr die Silberauflöſung trübt, und dann zwiſchen Flieſspapier an einem mäſsig warmen Orte getrocknet. Dieſes Präparat muſs mit groſser Vorſicht getrocknet und behandelt werden, denn es fulminirt bei einem geringen äuſsern Anlaſs, z. B. wenn es gedrückt, gerieben, geſtoſsen oder erwärmt wird, mit ſolcher Heftigkeit, daſs dabei die Geräthe oder Gefäſse, worin die Exploſion erfolgt, zerſchmettert werden. Die Produkte dieſer Zer-

ſetzung ſind Gold, Stickgas und Waſſer. Es entſteht auch, wenn eine ſalmiakhaltige Goldauflöſung mit kohlenſaurem oder ätzendem Kali vermiſcht wird, oder wenn man Goldoxyd mit der Auflöſung irgend eines Ammoniakſalzes in Berührung ſetzt. Nach *Dumas* (ſ. *Poggendorff's* Annal. Bd. 19. S. 493 ff.) enthält das aus Goldchlorid dargeſtellte Knallgold noch $4\frac{1}{2}$ Procent Chlor; derſelbe fand in 100 Theilen Knallgold 73 Gold, 9,88 Stickſtoff, 4,50 Chlor, 2,20 Waſſerſtoff und 10,42 Sauerſtoff.

3) Bernſteinſaures Ammoniak. *Ammonium ſuccinicum.*

Synonyme. Succinas ammonicus.

Darſtellung. Eine neutrale Verbindung von Ammoniak mit Bernſteinſäure in feſter Form iſt bis jetzt noch unbekannt. Eine Auflöſung derſelben, die durch Sättigung der Bernſteinſäure mit Hirſchhornſalz bereitet wird, iſt officinell und bekannt unter dem Namen *Liquor Cornu Cervi ſuccinatus ſ. Liquor Ammonii ſuccinici. Trommsdorff* giebt zur Darſtellung dieſes Medicaments folgende Vorſchrift: Man nehme eine beliebige Menge reiner Bernſteinſäure, zerreibe ſie zu einem feinen Pulver und miſche ſie mit ſo viel brenzlich-öliger Ammoniakflüſſigkeit (rectificirtem Hirſchhorngeiſt), bis kein Aufbrauſen mehr entſteht und die Flüſſigkeit völlig neutral iſt. Man erwärme das Ganze etwas, um die Kohlenſäure vollends auszutreiben, filtrire die Flüſſigkeit (durch genäſstes Druckpapier) und prüfe, ob ihr ſpecifiſches Gewicht = 1,06 ſey; iſt dieſes gröſser, ſo ſetze man noch etwas deſtillirtes Waſſer zu, bis die Flüſſigkeit das geforderte ſpec. Gewicht beſitzt. — Bei Befolgung dieſer zuerſt von *Barkhuſen* und *Caſpar Neumann* empfohlenen Methode erhält man nicht leicht ein Präparat von ſtets gleichem Salzgehalte, weil der Hirſchhorngeiſt nie von gleichem Ammoniakgehalt iſt und daher bald mehr bald weniger Säure zu ſeiner Sättigung fordert. Auch das trockne Hirſchhornſalz giebt, wenn es in einer beſtimmten Menge Waſſer aufgelöſt und die Auflöſung mit Bernſteinſäure geſättigt wird, kein Präparat von einem feſten Salzgehalte, weil das Verhältniſs ſeiner Beſtandtheile nicht gleichbleibend iſt. Zweckmäſsiger iſt das von den Herausgebern der neuen preuſs. Pharmacopöe vorgeſchriebene Verfahren, welches darin beſteht, daſs man 1 Theil gereinigte Bernſteinſäure in 8 Theilen deſtillirten Waſſers

auflöst und zu der Auflösung nach und nach genau so viel trocknes, zu Pulver geriebenes brenzlich-öliges kohlensaures Ammoniak setzt, als zur Neutralisation derselben erforderlich ist, worauf die neutrale Flüssigkeit durch ein mit Wasser genässtes Filter von Druckpapier geseiht und in gut verstopften Gläsern aufbewahrt wird. Das auf diese Art dargestellte Präparat ist stets von gleichem Salzgehalte, weil die vorgeschriebene bestimmte Menge Säure immer eine bestimmte gleiche Menge Ammoniak zur Neutralisation erfordert und die verschiedene Menge von Kohlensäure, welche mit diesem verbunden seyn kann, von keinem Einfluss ist, da sie gasförmig entweicht.

Erklärung. Wenn Bernsteinsäure und kohlensaures Ammoniak sich gegenseitig neutralisiren, so entweicht die mit letzterem verbundene Kohlensäure gasförmig und es entsteht daher dabei ein Aufbrausen; gleichzeitig scheidet sich, sowohl aus der Säure, als aus dem Ammoniak brenzliches Oel ab, welches durch ein mit Wasser genässtes Filter abgesondert wird. Ein Theil des Brenzöls bleibt in der neutralen salzigen Flüssigkeit aufgelöst und giebt dieser einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack.

Eigenschaften und Prüfung. Die Auflösung des brenzlich-öligen bernsteinsauren Ammoniaks ist eine helle, weingelbe Flüssigkeit, welche nach brenzlichem Bernstein- und Hirschhornöl riecht, salzig und brenzlich schmeckt, und bei vorsichtigem Abdampfen in kleinen 4seitigen Prismen krystallisirt. Das krystallisirte Salz reagirt sauer, weil beim Abdampfen seiner Auflösung Ammoniak entweicht, und lässt sich unverändert sublimiren. Das spec. Gewicht der officinellen Auflösung soll 1,042 bis 1,055 seyn. Besitzt dieselbe alle diese Eigenschaften und giebt sie, mit einem Eisenoxydsalze vermischt, einen braunrothen, mit essigsaurem Bleioxyd aber einen weissen Niederschlag, der auf Zusatz von Essigsäure wieder verschwindet, so ist sie als rein zu betrachten. Oft wendet man zu ihrer Bereitung statt der Bernsteinsäure, die mit etwas Bernsteinöl riechend gemachte Weinsteinsäure oder Essigsäure an. Man entdeckt erstere, wenn man die Flüssigkeit zur Trockne abdampft und erhitzt, wo das bernsteinsaure Salz verfliegt, mit Hinterlassung eines unbedeutenden kohligen Rückstandes, die Weinsteinsäure aber schwillt zu einer porösen Kohle auf, und verbreitet dabei den eigenthümlichen Geruch der verbrennenden Weinsteinsäure. Die Essigsäure offenbart sich den Geruchsorganen, wenn man die Flüssigkeit mit concentrirter Schwefelsäure vermischt; auch schlägt sie weder das essigsaure Bleioxyd noch die Eisenoxydsalze nieder.

Ameisensaures Ammoniak ($H^4NO + \overline{F}$), welches durch Sättigen der Ameisensäure mit reinem oder kohlensaurem Ammoniak erhalten wird, ist nicht officinell, verdient aber als Arzneimittel angewendet zu werden, weil die Elemente

ſeiner Beſtandtheile höchſt beweglich und in einem ſolchen Verhältniſſe vereinigt ſind, daſs das ganze Salz ſich in Blauſäure und Waſſer verwandeln kann (denn $H^4NO + CHO^3 = HCy + 4 Aq$). Dieſe Verwandlung des ameiſenſauren Ammoniaks iſt zuerſt von *Döbereiner* beobachtet worden. Derſelbe hat auch gezeigt, daſs

1) das halbkohlenſaure Ammoniak als $H^3N + CyO + 3 Aq$.
2) das neutrale kohlenſaure Ammoniak als $CyO + 4 Aq$ und
3) das neutrale oxalſaure Ammoniak als $Cy + 3$ (oder 4) Aq.

betrachtet werden könne. Derſelbe glaubt, überzeugt ſeyn zu dürfen, daſs die mediciniſche Wirkung der genannten Salze dieſer Anſicht entſprechen werde.

Neutrales oxalſaures Ammoniak iſt ein im Waſſer ſchwer und im Alkohol unauflösliches Salz. Es beſteht aus $H^4NO + CO^3 + Aq$. Wird es der trocknen Deſtillation unterworfen, ſo zerfällt es in Waſſer, Ammoniak, Kohlenſäure, Kohlenoxydgas, Cyan und *Oxamid* (eine ſchmutzigweiſse, im Waſſer nicht merklich lösbare Materie). Letzteres, welches *Dumas* (ſ. *Poggendorff's* Annalen Bd. 19. S. 474) entdeckt hat, iſt *waſſerleeres oxalſaures Ammoniak*, d. h. $H^3N + CO^3$, ein Analogon des von *Döbereiner* (ſ. *Schweigger's* Jahrb. f. Ch. u. Ph. Bd. 17. S. 120) entdeckten *waſſerfreien ſchwefeligſauren Ammoniaks*, welches bei ſeiner Entſtehung als ein gelbbrauner Dampf erſcheint, der ſich nachher zu einer feſten hellbraunen Maſſe verdichtet.

4) Eſſigſaures Ammoniak. *Ammonium aceticum.*

Synonyme. Im flüſſigen Zuſtand: eſſigſaure Ammoniakflüſſigkeit (*Liquor Ammonii acetici ſ. Liquor Acetatis ammonici*); im verdünnten Zuſtande: *Spiritus ſ. Liquor Mindereri.*

Darſtellung. Dieſes Salz bereitete man ehemals auf die Art, daſs man deſtillirten Eſſig mit trocknem kohlenſauren Ammoniak, oder auch mit einer Auflöſung dieſes Salzes in Waſſer neutraliſirte. Da aber durch dieſes Verfahren, wegen des verſchiedenen Säuregehalts des Eſſigs, kein gleichförmiges Präparat gewonnen werden konnte, ſo änderte man in der Folge die Vorſchriften zur Bereitung deſſelben auf mannichfaltige Art ab. Die Herausgeber der preuſs. Pharmacopöe vom J. 1799 ſchreiben vor, 3 Unzen trocknes kohlenſaures Ammoniak mit concentrirtem Eſſig zu ſättigen und die neutrale Flüſſigkeit mit ſo viel deſtillirtem Waſſer zu verdünnen, daſs das Gewicht des Ganzen 24 Unzen betrage. Dieſe Vorſchrift fand allgemeinen Beifall, wurde aber von den Herausgebern der neuen Pharmacopöe nicht wieder aufgenommen. Dieſe laſſen die (officinelle) Aetzammoniakflüſſigkeit von 0,96 ſpec. Gewichte mit concentrirtem Eſſig ſättigen und die neutrale Flüſſigkeit ohne

Waſſerzuſatz als *Liquor Ammonii acetici*, und mit dem gleichen Gewichte Waſſers verdünnt als *Spiritus Mindereri* aufbewahren. Dieſes Verfahren der Darſtellung der eſſigſauren Ammoniakflüſſigkeit iſt zwar ſehr leicht und läſst ſich ſchnell ausführen, liefert aber auch kein Präparat von ſtets gleichem Salzgehalt. Ein ſolches kann nur dadurch gewonnen werden, daſs man die concentrirteſte Eſſigſäure (nämlich $\overline{A} + Aq.$) mit trocknem Ammoniakgas ſättigt und das trockne eſſigſaure Ammoniak, welches auf dieſe Art erhalten wird, in einer beſtimmten Menge deſtillirten Waſſers auflöſt. Während der Sättigung der concentrirten Säure mit Ammoniakgas wird ſo viel Wärme entwickelt, daſs die Flüſſigkeit ganz heiſs wird und erſt nach einiger Zeit erſtarrt. Dieſer Umſtand macht es möglich, die Säure vollkommen zu neutraliſiren, und das Salz noch vor dem Erſtarren in ein anderes kleineres Gefäſs auszugieſsen. Will man die eſſigſaure Ammoniakflüſſigkeit nach der Vorſchrift der neuen preuſs. Pharmacopöe bereiten, ſo gebe man eine beliebige Menge Aetzammoniakflüſſigkeit von 0,96 ſpec. Gewicht in ein Glas und ſetze, nach und nach und unter beſtändigem Umrühren, ſo lange concentrirten Eſſig in kleinen Portionen hinzu, bis eine Flüſſigkeit entſtanden iſt, die weder das Lackmuspapier röthet, noch das Curcume- oder Rhabarberpapier bräunt. Zur Sättigung von 9 Theilen Aetzammoniakflüſſigkeit werden ungefähr 8 Theile concentrirter Eſſig erforderlich ſeyn. Sollte die neutrale Flüſſigkeit empyreumatiſch riechen, ſo verſetze man dieſelbe mit ein wenig friſch ausgeglühtem Kohlenpulver, ſchüttle ſie damit ſo lange, bis aller brenzliche Geruch verſchwunden iſt, filtrire ſie hierauf durch Druckpapier und bewahre das Filtrat unter ſeinem Namen in gut verſtopften Gläſern auf. 100 Theile dieſer Flüſſigkeit enthalten etwa 22 Theile trocknes eſſigſaures Ammoniak (d. h. $H^4NO + \overline{A}$ oder $H^3N + \overline{A} + Aq.$). Die mit Waſſer zu *Spiritus Mindereri* verdünnte Flüſſigkeit könnte mit einigen Tropfen Eſſigäther vermiſcht und dadurch nicht bloſs angenehm riechend, ſondern auch dem nach *Mindere'rs* Vorſchrift bereiteten Medicamente gleicher gemacht werden.

Das trockne eſſigſaure Ammoniak wurde zuerſt von *Laſſone* (ſ. *Crell's* chem. Journ. Bd. 5. S. 71)

dargestellt. Man erhält es nach demselben, so wie nach *Hagen*, *Hermbstädt* und *Hahnemann* am leichtesten, wenn man ein inniges Gemenge von gleichen Theilen trocknem essigsauren Kali oder Natron und Salmiak in einer mit einer Vorlage versehenen Retorte so lange gelinde erhitzt, als weisse Dämpfe übergehen, die sich theils im Halse der Retorte, theils in der Vorlage zu weissen nadelförmigen Krystallen verdichten.

Erklärung. Die Essigsäure verhält sich gegen reines und kohlensaures Ammoniak wie jede andere im Wasser leicht lösliche Säure, d. h. sie bildet mit dem Ammoniak ein neutrales Salz und verdrängt die Kohlensäure, wenn diese vorhanden ist. Die Bildung des trocknen essigsauren Ammoniaks durch doppelte Verwandtschaft wird durch die Formel:

$$(KO + \overline{A}) + H^4NCl = (H^4NO + \overline{A}) + KCl$$ versinnlicht.

Eigenschaften. Das essigsaure Ammoniak (der *Essigsalmiak*) krystallisirt beim langsamen Abkühlen seiner Dämpfe oder seiner concentrirten Auflösung in weissen langen nadelförmigen Krystallen, die an der Luft schnell feucht werden und bald darauf zerfliessen. Es schmeckt anfangs kühlend, nachher süssalzig, schmilzt bei einer Temperatur von + 76° Cels. und sublimirt bei ungefähr + 120° Cels. Seine Auflösung in Wasser ist eine farblose Flüssigkeit von schwach salzigem Geschmack und obstartigem Geruche; wird dieselbe destillirt, so geht zuerst wässeriges Ammoniak, dann saures essigsaures Ammoniak und zuletzt unzersetztes Salz über; in der Vorlage vereinigen sich diese Destillate wieder zu einer neutralen Flüssigkeit. Die Bestandtheile des reinen essigsauren Ammoniaks sind 1 Atom Ammoniak, 1 Atom Essigsäure und 1 Atom Wasser, oder 1 Atom Ammoniumoxyd und 1 Atom Säure ($H^4NO + \overline{A} = 77$).

Prüfung. Die essigsaure Ammoniakflüssigkeit soll nach der preuss. Pharmacopöe klar, farblos, flüchtig, völlig neutral, frei von jeder fremdartigen Substanz, und von 1,030 bis 1,040 spec. Gewichte seyn. Concentrirte Schwefelsäure muss Essigsäure, Aetzkali oder Kalk aber Ammoniak aus ihr entwickeln. Von Hydrothionwasser darf sie nicht gefärbt und von essigsaurem Silberoxyd und essigsaurer Baria nicht gefällt werden.

Olein - margarinsaures Ammoniak (*Ammoniakseife*) erhält man sowohl durch Sättigung der fettigen Säure mit Ammoniak, als auch durch Versetzung einer Auflösung von Oelseife mit einem Ammoniaksalze. *Döbereiner's flüchtiger Seifenspiritus* ist eine Auflösung von olein - margarinsaurem Am-

moniak in Weingeist. Man löst, um denselben zu bereiten, 4 Theile trockne Oel-Natronseife in 24 Theilen rectificirtem Weingeist auf und vermischt dann die Auflösung mit einer Auflösung von 1 Theil schwefelsaurem Ammoniak in 3 Theilen Rosenwasser. Man schüttelt das Gemisch anhaltend und läfst es durch Ruhe sich klären, worauf die klare Flüssigkeit von dem gebildeten schwefelsauren Natron abgegossen und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt wird. Sie kann mit Campher, Thymianöl und Rosmarinöl vermischt und dann als *flüssiges Opodeldoc* gebraucht werden. — Das gewöhnliche *flüchtige Liniment* (*Linimentum volatile*), welches durch Zusammenschütteln von 3 Theilen Oliven- oder Mohnöl mit 1 Theil Aetzammoniakflüssigkeit erhalten wird, ist mehr eine mechanische als chemische Verbindung von fettiger Säure, (Glycerin) und Ammoniak. — Eine *saure Ammoniakseife* entsteht, wenn man 4 Theile Oelnatronseife in kochendem Wasser auflöst, die Auflösung mit 1 Theil Salmiak vermischt und dann so lange erhitzt, bis die milchige Flüssigkeit in Seife und in klares Salzwasser zerfallen ist.

Gallertsaures Ammoniak s. S. 490.

II. Sauerstoffsäuren und organische Salzbasen.

1) Essigsaures Morphin. *Morphium aceticum.*

Synonyme. Acetas morphicus.

Darstellung. Das Morphin verbindet sich, wie bereits oben S. 505 angezeigt worden, mit den Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren und bildet damit meistens krystallisirbare, in Wasser und Weingeist auflösliche (in Aether unauflösliche) Salze, welche *Morphinsalze* genannt werden. Mehrere derselben werden als Arzneimittel angewendet und auf die Art bereitet, dafs man das fein zerriebene, mit etwas Wasser vermengte, Morphin mit der verdünnten Säure neutralisirt und die (heifs) filtrirte Flüssigkeit bei sehr *gelinder* Wärme bis zum Krystallisationspunkt oder bis zur Trockne abdampft. 322 Theile reines und trocknes Morphin sättigen 40 Th. wasserleere oder 49 Th. concentrirte Schwefelsäure, 60 Theile concentrirteste Essigsäure oder 36,4 Theile trockne Salzsäure u. s. w. und es nimmt also 1 Atom Morphin 1 Atom Säure auf.

Das essigsaure Morphin soll nach der neuen preufs. Pharmacopöe durch Auflösen des Morphins in concentrirtem Essig, der mit einer gleichen Quantität destillirten Wassers verdünnt worden, und nachheriges Verdunsten der filtrirten Auflösung bis zur Trockne bereitet werden.

Zweckmäfsiger möchte es feyn, das Morphin (in einem Uhrglafe) mit concentrirter Effigfäure zu befeuchten und an warmer Luft wieder trocken werden zu laffen. Sollte eine Probe des trocknen Rückftandes fich nicht ganz im Waffer auflöfen, fo könnte man denfelben noch einmal mit Effigfäure behandeln. Ein Ueberfchufs von Effigfäure fchadet nicht, weil derfelbe in der Wärme abdampft. Das Präparat foll ein weifsliches, im Waffer leicht lösliches Pulver von fehr bitterm Gefchmack feyn, und kein Narkotin enthalten. Wird es beim Abdampfen zu ftark erhitzt oder dem Einfluffe der Luft ausgefetzt, fo verliert es einen Theil feiner Säure und löft fich dann nicht vollftändig mehr im Waffer auf. In diefem Falle mufs er vor der Anwendung mit etwas concentrirtem Effig befeuchtet werden. Läfst man die Auflöfung des Salzes freiwillig verdunften, fo kryftallifirt letzteres in feinen büfchelförmig vereinigten Nadeln. Das kryftallifirte Salz ift an der Luft beftändiger als das zu Pulver abgedampfte.

Prüfung. Das effigfaure Morphin mufs die angezeigten Eigenfchaften befitzen und von Eifenchlorid blau gefärbt werden. Seine Auflöfung im Waffer darf von Galläpfeltinktur nicht gefällt werden, fonft enthält es Narkotin. Wird diefelbe mit Aetzkali- oder Natronlauge im Ueberfchuffe vermifcht, fo mufs der anfangs entftehende Niederfchlag fich wieder auflöfen.

2) Salpeterfaures Strychnin. *Strychnium nitricum.*

Synonyme. Nitras ftrychnicus.

Darftellung. Das Strychnin ift die ftärkfte organifche Salzbafis und neutralifirt daher die Sauerftoff- und Wafferftofffäuren vollftändig. Seine Verbindung mit Salpeterfäure ift officinell. Man erhält diefes Salz, wenn man das nach *Wittftock's* Methode dargeftellte Strychnin (f. 509 ff.) in einer Glasfchale mit heifsem deftillirten Waffer anreibt und dann demfelben nach und nach und unter Umrühren fo lange verdünnte Salpeterfäure zufetzt, bis es fich zu einer neutralen, oder nur fehr fchwach fauer reagirenden Flüffigkeit aufgelöft hat, worauf man noch ein wenig Strychnin zufetzt und das Ganze etwa ½ Stunde lang digerirt. Die Auflöfung wird durch ein möglichft kleines, mit Waffer genäfstes Filter von Druckpapier gefeiht und bei ganz

gelinder Wärme bis zum Kryſtalliſationspunkt abgedampft, wo alsdann das neutrale Salz in perlmutterglänzenden, büſchelförmig vereinigten weiſsen Nadeln anſchieſst. Iſt alles Strychninſalz herauskryſtalliſirt, ſo trennt man es von der überſtehenden Mutterlauge, ſpült es mit ſehr wenig kaltem Waſſer ab und trocknet es auf Druckpapier. Die mit dem Spülwaſſer vermiſchte Mutterlauge giebt bei weiterm Verdampfen noch mehr von dieſem Salz und zuletzt, wenn das Strychnin nicht frei von Brucin war, ſalpeterſaures Brucin als eine gummiähnliche Maſſe oder in feſten Kryſtallen. Das Strychninſalz gehört zu den giftigſten Präparaten und muſs daher mit der gröſsten Vorſicht behandelt, aufbewahrt und dispenſirt werden.

Eigenſchaften. Das ſalpeterſaure Strychnin beſitzt die oben S. 512 angegebenen allgemeinen Eigenſchaften der Strychninſalze, löſt ſich viel leichter in heiſsem, als in kaltem Waſſer auf, und iſt in Alkohol nur ſchwer, in Aether aber gar nicht auflöslich. Wird es bis über $+ 100°$ Celſ. erhitzt, ſo nimmt es eine gelbe Farbe an, bläht ſich auf und verpufft endlich, jedoch ohne Feuerentwickelung, wobei eine kohlige Maſſe zurückbleibt. Wird ſeine geſättigte heiſse Auflöſung mit einigen Tropfen Salpeterſäure vermiſcht, ſo entſteht *ſaures ſalpeterſaures Strychnin*, welches beim Erkalten in äuſserſt feinen Nadeln kryſtalliſirt, die beim Erhitzen mit Feuerentwickelung verpuffen. Das neutrale Salz beſteht aus 1 Atom Strychnin und 1 Atom Salpeterſäure, hat alſo die Zahl $(382,4 + 54 =) 436,4$.

Prüfung. Das ſalpeterſaure Strychnin ſoll in nadelförmigen, farbloſen, ſeidenglänzenden Kryſtallen erſcheinen, einen ſehr bittern Geſchmack beſitzen, in heiſsem Waſſer leicht, in Alkohol aber ſchwer auflöslich ſeyn, und in Salpeterſäure erhitzt gelb, aber nicht roth werden. Nimmt es eine rothe Farbe an, ſo enthält es Brucin.

3) Schwefelſaures Chinin. *Chinium ſulphuricum.*

Synonyme. Kininum ſ. Quininum ſulphuricum. Sulphas kinicus.

Darſtellung. Dieſes für die Medicin ſo wichtig und unentbehrlich gewordene Salz wird ſeit mehrern Jahren fabrikmäſsig dargeſtellt. Man erhält es, wenn das reine Chinin in der kleinſten Menge hei-

ſsen Weingeiſtes aufgelöſt und die Auflöſung ſo lange mit verdünnter Schwefelſäure verſetzt wird, bis die Flüſſigkeit nicht mehr alkaliſch, ſondern vielmehr *ſchwach*, aber kaum merklich, sauer reagirt, worauf das Ganze in einem flachen Teller bei gelinder Wärme verdunſtet wird. Die zurückbleibende trockne Salzmaſſe iſt ſchwefelſaures Chinin. Man löſt dieſelbe in der 30 - bis 40fachen Gewichtsmenge kochenden deſtillirten Waſſers auf, filtrirt die Auflöſung kochendheiſs und läſst ſie in einer Porzellanſchale abkühlen, wo dann das Chininſalz in zarten, ſeidenartig glänzenden Nadeln und länglichen Blättchen kryſtalliſirt. Man trennt die Kryſtalle von der überſtehenden Flüſſigkeit vermittelſt eines Filters, ſpült ſie mit kaltem Waſſer ab und trocknet ſie auf Druckpapier. Die abgegoſſene Flüſſigkeit liefert beim Abdampfen noch eine geringe Menge Chininſalz, welches man ſammelt und zu dem erſten Anſchuſſe fügt, und zuletzt, wenn in dem Chinin Cinchonin vorhanden war, ſchwefelſaures Cinchonin in ſäulenförmigen Kryſtallen, die man beſonders ſammelt und aufbewahrt. — Man kann das Chinin auch bloſs mit Waſſer zu einer breiartigen Maſſe anrühren und dieſer unter beſtändigem Reiben ſo lange verdünnte Schwefelſäure zuſetzen, bis die Maſſe das Lackmuspapier ſchwach röthet. Man drückt dann die Salzmaſſe in einem leinenen Tuch aus, rührt ſie hierauf noch einmal mit einer kleinen Portion deſtillirten Waſſers an, preſst ſie wieder aus, löſt ſie endlich in kochendem Waſſer auf und läſst das Salz kryſtalliſiren. Erſcheint die Auflöſung des ſchwefelſauren Chinins farbig, ſo muſs ſie einige Stunden lang mit etwas gereinigter thieriſcher Kohle digerirt und dann ſiedendheiſs von dieſer abfiltrit werden. 37 Theile Chinin fordern zur Sättigung nicht mehr als ungefähr 5 Theile concentrirte Schwefelſäure; wendet man von dieſer mehr an, ſo entſteht ſaures ſchwefelſaures Chinin.

Eigenſchaften. Das ſchwefelſaure Chinin kryſtalliſirt in ſehr feinen, weiſsen, ſeidenartig glänzenden, biegſamen Nadeln und zarten Blättchen, welche zuſammengehäuft eine ſo leichte und lockere Maſſe darſtellen, wie die Magneſia iſt. Es beſitzt die allgemeinen Eigenſchaften der Chininſalze (ſ. S. 519), ſchmeckt ſehr bitter und löſt ſich äuſserſt ſchwer in

kaltem, leichter aber in kochendem Waſſer auf; es fordert zu ſeiner Auflöſung nach *Baup* 740 Theile kaltes und 30 kochendes Waſſer. In Weingeiſt iſt es leichter auflöslich, aber in Aether ſehr wenig. Es phosphorescirt und wird ſtark elektriſch, wenn es bis zu + 100° Celſ. erhitzt und dabei gerieben oder geſchüttelt wird. Bei einer höhern Temperatur ſchmilzt es zu einer dem geſchmolzenen Wachs ähnlichen Flüſſigkeit, wird dann bei geſteigerter Hitze ſchön roth und verbrennt endlich ohne Rückſtand. Es beſteht aus 1 Atom Chinin, 1 Atom Schwefelſäure und 8 Atomen Waſſer, hat daher die Verhältniſszahl 472. An trockner warmer Luft verwittert es, verliert dabei $\frac{3}{4}$ ſeines Kryſtallwaſſers und behält nur 2 Atome deſſelben. Wird eine kochendheiſse Auflöſung von 472 Theilen des kryſtalliſirten ſchwefelſauren Chinins mit 49 Theilen concentrirter Schwefelſäure (die mit Waſſer verdünnt worden) vermiſcht, ſo entſteht *ſaures ſchwefelſaures Chinin*, welches in farbloſen, durchſichtigen 4ſeitigen Prismen, oft auch in asbeſtartigen Fäden kryſtalliſirt, Lackmuspapier röthet, aber nicht ſauer, ſondern ebenfalls bitter ſchmeckt, und ſich bei gewöhnlicher Temperatur ſchon in 11 Theilen Waſſer auflöſt. Dieſes Salz beſteht aus 1 Atom Chinin, 2 Atomen Schwefelſäure und 16 Atomen Kryſtallwaſſer. Es verwittert ebenfalls an der Luft.

Prüfung. Das im Handel vorkommende ſchwefelſaure Chinin ſoll ſehr oft mit Kreide, Magneſia, Gyps, Boraxſäure, Zucker, Mannit, Stärkmehl oder Stearinſäure verfälſcht ſeyn. Da die 4 erſten Subſtanzen unverbrennlich und feuerbeſtändig ſind, ſo geben ſie ſich leicht zu erkennen, wenn man das Salz bis zum Glühen erhitzt, wo ſie dann nach dem Verbrennen des ſchwefelſauren Chinins zurückbleiben und dem Gewichte nach beſtimmt werden können. Zucker und Mannit laſſen ſich durch kaltes Waſſer ausziehen und können durch Verdampfen des Waſſers iſolirt dargeſtellt werden. Das Amylon wird von Jodtinktur blau gefärbt und giebt ſich daher leicht zu erkennen. Die Stearinſäure ſtellt ſich als eine ölige Flüſſigkeit dar, wenn das damit verfälſchte Salz mit ſchwefelſaurem Waſſer bis zum anfangenden Sieden erhitzt wird. Vermuthet man eine Verunreinigung des Chininſalzes mit ſchwefelſaurem Cinchonin, ſo zerlegt man eine kleine Probe des Salzes mit Aetzammoniakflüſſigkeit, wäſcht den Niederſchlag mit kaltem Waſſer aus, trocknet denſelben auf Druckpapier und ſetzt ihn hierauf mit Aether in Berührung; dieſer löſt das ausgeſchiedene Chinin leicht und vollſtänidg auf, läſst aber das Cinchonin unaufgelöſt zurück.

4) Schwefelſaures Cinchonin. *Cinchonium ſulphuricum.*

Synonyme. Sulphas cinchonicus.

Darſtellung und *Eigenſchaften.* Dieſes Salz wird öfters bei der Bereitung des ſchwefelſauren Chinins als Nebenprodukt erhalten. Man erhält es ganz rein, wenn man 32 Theile kryſtalliſirtes Cinchonin mit 5 Theilen concentrirter Schwefelſäure, die vorher mit 25 bis 30 Theilen deſtillirten Waſſers verdünnt worden, zuſammenreibt, dann die feuchte Salzmaſſe in der kleinſten Menge kochenden deſtillirten Waſſers auflöſt, die Auflöſung heiſs filtrirt und durch Abkühlen kryſtalliſiren läſst. Es ſchieſst in farbloſen, durchſichtigen, kurzen rhomboidiſchen Säulen, oder auch in unregelmäſsigen glänzenden Blättern an. Es iſt luftbeſtändig, ſchmeckt ſtark bitter, wie graue oder braune China und löſt ſich bei gewöhnlicher Temperatur in 54 Theilen Waſſer und $6\frac{1}{2}$ Theilen Weingeiſt von 0,85 auf. Es ſchmilzt, über $+ 100°$ Celſ. erhitzt, wie Wachs, zerſetzt ſich bei einer höhern Temperatur, und verbrennt, an der Luft entzündet, mit heller Flamme, ohne einen Rückſtand zu laſſen. Es löſt ſich leicht in verdünnter Schwefelſäure auf und bildet damit ein ſaures Salz, welches nach *Wittſtock* beim Auflöſen und Umkryſtalliſiren in Schwefelſäure und neutrales ſchwefelſaures Cinchonin zerfällt. Das neutrale Salz beſteht aus 1 Atom Cinchonin, 1 Atom Schwefelſäure und 2 Atomen Waſſer; ſeine Verhältniſszahl iſt daher 370.

Anderweite organiſche Salze. Die oben S. 500 bis 520 abgehandelten Salzbaſen können mit jeder andern, im Waſſer leicht löslichen Säure direct verbunden werden. Verlangt daher ein Arzt z. B. ſchwefelſaures, oxalſaures, mohnſaures oder ſalzſaures Morphin, Strychnin u. ſ. w., ſo hat man, um die verlangte Verbindung darzuſtellen, weiter nichts zu thun, als die mit Waſſer verdünnte Säure mit der reinen Baſis zu ſättigen und die neutrale Verbindung bei ſehr gelinder Wärme einzutrocknen. Der allgemeine Charakter der Salze, welche jede der abgehandelten organiſchen Baſen mit den Säuren bildet, iſt bei den Eigenſchaften der Baſen angegeben.

III. Sauerstoffsäuren und Aether.

1) Salpeteräther. *Aether nitricus.*

Synonyme. Salpeternaphtha (*Naphtha nitrica*), salpetersaurer Alkohol oder Aether, salpetrigsaurer Aether (*Aether nitrosus*).

Geschichtliches. Der Salpeteräther — ein Produkt der Reaction der Salpetersäure oder salpetrigen Säure auf Alkohol — ist 1681 von *Kunkel* (s. dessen kleine chymische Schriften. Frankfurt und Leipzig 1727. S. 167) entdeckt worden, aber nachher wieder in Vergessenheit gerathen, bis er im Jahr 1742 von *Navier* in Frankreich (s. *Memoir. de l'Acad. des sciences* 1742. *p.* 381) und im Jahre 1746 von *Sebastiani* in Deutschland (s. *Dissertatio de nitro etc. Erfordiae* 1746) von Neuem entdeckt, untersucht und beschrieben wurde. Viele Chemiker namentlich *Wallerius*, *Henkel*, *Black*, *Tilebein*, *Westrumb*, *Hermbstädt*, *Schrader* (s. dessen Abhandl. über die Naphthen und versüssten Säuren in *Trommsdorff's* Journal d. Pharm. Bd. 3. St. 2. S. 140 ff.) u. A. beschäftigten sich hierauf mit der Darstellung dieses Aethers, um das beste Verfahren der Bereitung desselbe auszumitteln. *Thenard* (s. *Gehlen's* Journ. d. Chem., Phys. und Mineralogie Bd. 4. S. 18 ff.) studirte zuerst genau den Prozess der Salpeterätherbildung und analysirte den Aether. *Dumas* und *Boullay* (s. *Poggendorff's* Annalen. Bd. 12. S. 450 ff.) wiederholten die *Thenard*sche Analyse, berichtigten dieselbe und zeigten, dass der Salpeteräther aus 1 Atom Aether und 1 Atom salpetriger Säure (NO^3) zusammengesetzt sey. Das Resultat dieser Untersuchung erklärte viele Erscheinungen, so wie auch die von *Bucholz* (s. dessen Almanach für Scheidek. und Apoth. 1812. S. 1 ff.) gemachte Erfahrung, dass salpetrige Säure vom Alkohol in beträchtlicher Menge aufgenommen und dieser dadurch in Salpeteräther verwandelt werde.

Darstellung. Die materiellen Bedingungen zur Bildung des Salpeteräthers sind salpetrige Säure und Alkohol, die man in schicklichen Verhältnissen blos mit einander zu vermischen braucht, um den Aether entstehen zu lassen. Diese einfache Methode der Salpeteräther-Bereitung lässt sich am leichtesten auf die von *Black* (s. *Crell's* chem. Journ. Bd. 1. S. 50 und dessen neueste Entdeckungen in d. Chem. Bd. 4. S. 51) angegebene und von *Berzelius* recht gut beschriebene Art ausführen. Man giesst in eine cylindrische Flasche 9 Theile Alkohol von 0,83 spec. Gewichte, lässt dann vermittelst eines langen, bis auf den Boden der Flasche reichenden Trichters mit sehr feiner (enger) Oeffnung, unter den Alkohol 4 Theile destillirtes Wasser fliessen, mit der Vorsicht, dass beide Flüssig-

keiten ſich nicht vermiſchen und gieſst hierauf, mit derſelben Vorſicht, unter das Waſſer 8 Theile concentrirte, rauchende dunkelgelbe Salpeterſäure (welche bekanntlich aus ſalpetriger Säure und Salpeterſäurehydrat beſteht), ſo daſs die Flaſche nun 3 über einander geſchichtete Flüſſigkeiten enthält, von welchen die unterſte Säure, die mittlere Waſſer, und die oberſte Alkohol iſt. Die Flaſche muſs damit bis zu ⅔ angefüllt, und wenigſtens 3 mal ſo hoch als weit ſeyn, damit die Waſſerſchicht nicht zu dünn wird. Die Flaſche wird an einen Ort geſtellt, deſſen Temperatur nicht + 15° Celſ. überſteigt, und zwar ſo, daſs ſie nicht von der Stelle genommen zu werden braucht, nachdem einmal die Flüſſigkeiten eingefüllt ſind, weil ſonſt dieſe ſich bei einer Bewegung der Flaſche zum Theil mit einander vermiſchen nnd dadurch ſo ſehr erwärmen würden, daſs eine heftige und für den Arbeiter höchſt gefährliche Reaction zwiſchen Säure und Alkohol erfolgen würde. Die Oeffnung der Flaſche wird mit einem Korke verſchloſſen, durch welchen eine 2ſchenkelig-gebogene, feine Glasröhre (Thermometerröhre) geht, deren äuſſerer Schenkel bis auf den Boden einer engen, zur Hälfte mit Alkohol gefüllten Flaſche reicht. Säure und Alkohol begegnen ſich allmählig im Waſſer, welches ſich anfangs ſchwach trübt, blau, dann grün und zuletzt klar und farblos wird. Es erfolgt dabei eine ſchwache Gasentwickelung, die von einem eigenen klingenden Laute begleitet iſt. Anfangs entwickelt ſich Kohlenſäuregas und dann folgt Salpetergas, deſſen Menge zunimmt, während erſteres beſtändig abnimmt, ohne jedoch ganz aufzuhören. Die Flüſſigkeiten vermiſchen ſich nach und nach, ſo daſs die Waſſerſchicht immer tiefer herunter kommt, und zuletzt bleiben nur 2 Schichten übrig, von welchen die eine obere gelb iſt und aus Salpeteräther beſteht, und die untere aber farblos und ſauer iſt. Zu Ende der Aetherbildung entwickelt ſich, auſser den ſchon genannten Gaſen, auch eine kleine Mende Stickſtoffoxydulgas. Die Menge dieſer Gaſe iſt nicht groſs, ſie ſind aber mit Aether geſchwängert, weshalb ſie durch den Alkohol geleitet werden, der den Aether aufnimmt und nachher zu einer neuen Aetherbereitung angewendet werden kann. Nach 48, höchſtens 60 Stunden iſt der Aether fertig. Man öffnet dann die Fla-

ſche, ſcheidet den Aether ſo ſchnell wie möglich von der ſauren Flüſſigkeit ab und reinigt ihn auf die unten anzuführende Weiſe. Er wird dem Gewichte nach beinahe ſo viel wie die Gewichtsmenge der Säure betragen.

Die Herausgeber des *Dispenſatorii Boruſſo-brandenburgici* von 1781 ſchrieben ein dem *Black'ſchen* ähnliches Verfahren, den Salpeteräther zu bereiten, vor. Nach denſelben ſoll man eine beliebige Menge mäſsig ſtarker, nicht rauchender Salpeterſäure (doppeltes Scheidewaſſer) in eine zu verſchlieſsende Flaſche geben und auf die Säure eine gleiche Menge Alkohol (von etwa 0,83 ſpec. Gewichte) gieſsen, ſo daſs dieſer über jener ſtehen bleibt, dann das Ganze (mit einem Kork, durch welchen ein ſehr enges Glasröhrchen geht) verſchloſſen 4 Tage lang an einem kühlen Orte ſtehen laſſen, hierauf den gebildeten, oben ſchwimmenden Aether abſcheiden, mit Waſſer waſchen und aufbewahren. *Heyer* fand dieſe Methode ſehr vortheilhaft, denn er erhielt von 12 Unzen Alkohol 8 Unzen Aether, und bemerkt, daſs man in ſehr kurzer Zeit den reinſten Aether erhalte, wenn man den Prozeſs der Bildung deſſelben auf die beſchriebene Art in einer mit einer Vorlage verſehenen Retorte (ohne Feuer) ausführe. Die Vorlage muſs tubulirt, mit einer feinen 2ſchenkeligen Gasleitungsröhre verſehen und mit gepulvertem Eis oder Schnee umgeben ſeyn, damit die Luft der Gefäſse und die gebildeten Gasarten entweichen können, und der gasförmig übergehende Aether condenſirt werde. Neuere Chemiker und Pharmaceuten, namentlich *Bucholz*, *Gay-Luſſac*, *Duflos* u. A. ſtellen den Salpeteräther auf die Art dar, daſs ſie ſalpetrige Säure, welche ſich bei der Deſtillation von 2 Theilen Salpeter mit 1 Theil Vitriolöl, oder bei der trocknen Deſtillation des ſalpeterſauren Bleioxyds gasförmig entwickelt, in kalten Alkohol leiten und das Gemiſche bei der gelindeſten Wärme in eine möglichſt ſtark abgekühlte Vorlage überdeſtilliren.

Andere ſtellen den Salpeteräther durch Deſtillation dar, indem ſie Alkohol mit Salpeterſäure oder mit einem Gemiſch aus Salpeter und Schwefelſäure in Berührung ſetzen und das Ganze in einer mit einer pneumatiſchen Vorlage verſehenen Retorte mäſsig erwärmen, ſo lange bis der Inhalt der Retorte ſiedet,

worauf der gasförmig deſtillirende Aether durch Abkühlen der Vorlage mit Eis, Schnee oder einer künſtliche Kälte erregenden Miſchung verdichtet wird. *Thenard* ſchreibt vor, „gleiche Theile Alkohol von 0,84 und Salpeterſäure von 1,28 bis 1,30 ſpec. Gewicht in einer geräumigen tubulirten Retorte kalt zu vermiſchen, und dieſe an einen aus 5 Flaſchen beſtehenden *Woulfe'ſchen* Apparat, der durch Eis oder Schnee kalt zu erhalten iſt, zu lutiren. Die erſte dieſer Flaſchen iſt leer, die andern ſind zur Hälfte mit einer geſättigten Kochſalzauflöſung gefüllt. Die Retorte wird nun mit wenigen brennenden Kohlen erwärmt, die man ſogleich entfernt, ſobald ſich in der gemiſchten Flüſſigkeit Gasentwickelung zu zeigen anfängt. Sie erhitzt ſich dann von ſelbſt, ſo daſs mitunter die Retorte von Zeit zu Zeit mit einem naſſen Schwamm abgekühlt werden muſs. Die Operation geht raſch vor ſich, und iſt beendigt, ſobald das Kochen der Flüſſigkeit in der Retorte von ſelbſt aufhört. In den vorgelegten Flaſchen findet man nun den Aether angeſammelt, den meiſten in der erſten, und abnehmende Mengen in den folgenden. Die ſämmtlichen Aetherportionen werden geſammelt und nachher gereinigt." Ein ganz gleiches Verfahren wurde ſchon im J. 1773 von *Bogues* zu *Toulouſe* (ſ. *Rozier's Observations et Memoires T. I.* 1773. *Juni. p.* 478) mitgetheilt. Derſelbe brachte nämlich ein Gemiſche von gleichen Theilen Weingeiſt und ſchwacher Salpeterſäure in eine ſehr geräumige Retorte, ſetzte dieſe auf Sand, ohne ſie jedoch damit zu umgeben, kittete an den Hals derſelben eine Vorlage und zwiſchen die Fugen eine Feder zur Ableitung des ſich während des Prozeſſes entwickelten Gaſes, legte dann die Vorlage in eiskaltes Waſſer und erwärmte hierauf den Inhalt der Retorte bis zum ſchwachen Aufwallen und ſo lange, bis $\frac{1}{4}$ der Flüſſigkeit übergegangen war. Aus dem Deſtillate wurde der Aether durch Waſſer abgeſchieden. Nach *Weſtrumb* (ſ. deſſen kleine phyſ. chem. Abhdlg. Bd. 2. Heft 2. S. 263) erhält man den reinſten Salpeteräther, wenn man 6 Theile alkoholiſirten Weingeiſt, welcher in einer in kaltem Waſſer ſtehenden ſehr geräumigen Retorte enthalten iſt, nach und nach mit 1 Theil rauchender Salpeterſäure vermiſcht und das Gemiſche bei dem gelindeſten Feuer deſtillirt, ſo lange bis 2 Theile der Flüſſigkeit in die mit eiskaltem Waſſer umgebene Vorlage übergegangen ſind. Das Deſtillat

liefert, nach *Weſtrumb*, beim Schütteln mit Kalkwaſſer, die Hälfte bis ⅔ ſeines Volumens des vortrefflichſten Aethers und der Rückſtand in der Retorte giebt bei mehrmaliger Deſtillation mit neuen Portionen Alkohol noch 12 bis 15 Theile Salpeterätherweingeiſt.

Voigt zu Erfurt (ſ. *Göttling's* Almanach f. Scheidek. u. ſ. w. 1781. S. 42) ſtellte zuerſt den Salpeteräther durch Deſtillation einer Miſchung aus Alkohol, Schwefelſäure und Salpeter dar. *Bucholz* fand dieſe Methode vortheilhaft und ſchrieb vor, 16 Theile Alkohol von 0,83 ſpec. Gew. mit 5 Theilen concentrirter Schwefelſäure zu vermiſchen, die Miſchung nach ihrem Erkalten auf 8 Theile gröblich zerſtückelten gereinigten Salpeter, welcher ſich in einer Retorte befindet, zu gieſsen, dann an den Hals der Retorte eine tubulirte Vorlage zu kitten, aus welcher eine gekrümmte Röhre in eine *Woulfe'ſche* oder andere Flaſche, die etwas Waſſer enthält, ſo geleitet worden iſt, daſs ſie in das Waſſer eintaucht, die Vorlage und die vorgelegte Flaſche in Schnee oder kaltes Waſſer zu ſtellen, und hierauf den Inhalt der Retorte bei gelinder Wärme zu deſtilliren ſo lange, bis 12 Theile der Flüſſigkeit übergegangen ſind. Das Deſtillat, welches aus Salpeteräther und unverändertem Alkohol beſteht, wird durch Vermiſchen mit Kalkwaſſer zerſetzt, und der abgeſchiedene Aether, welcher 4 Theile des angewandten Alkohols beträgt, rectificirt.

Berzelius, *Döbereiner* u. A. fanden die 2 erſten Methoden, nach welchen der Salpeteräther durch Uebereinanderſchichten der Salpeterſäure und des Alkohols in der Kälte bereitet wird, am vortheilhafteſten und bei weitem gefahrloſer und ſicherer, als die der Deſtillation. Da es bloſs die ſalpetrige Säure iſt, die ſich mit dem Alkohol zu Aether verbindet, ſo wendet letzterer ſtets eine Salpeterſäure an, welche recht dunkel gefärbt oder am reichſten mit ſalpetriger Säure beladen iſt. — Hat man *halbſalpetrigſaures Bleioxyd*, welches erhalten wird, wenn man 100 Theile ſalpeterſaures Bleioxyd in Waſſer auflöſt und die Auflöſung mit 80 Theilen Plumbiol (Bleiblättchen) ſo lange kocht, bis eine gelbe Flüſſigkeit entſtanden iſt, aus der beim Erkalten ein ſchuppiges, goldgelbes Salz kryſtalliſirt, ſo kann man dieſes, ſtatt des Salpeters, zur Bereitung des Salpeteräthers benutzen. Werden 20 Theile dieſes Bleiſalzes in einer mit einer

Vorlage verfehenen Retorte mit einer kalten Mifchung aus 7,5 Theilen concentrirter Schwefelfäure und 12 Theilen Branntwein (von etwa 0,94 fpec. Gewicht) in Berührung gefetzt, fo gewinnt man, wenn die Retorte nur ganz fchwach erwärmt und die Vorlage möglichft kalt erhalten wird, nach und nach gegen 5 Theile des reinften Salpeteräthers, welcher überdeftillirt.

Der Salpeteräther wird auch als Nebenprodukt bei der Bereitung des Knallqueckfilbers erhalten. Die Fabrikanten des letztern gewinnen denfelben in fo grofser Menge, dafs fie ihn wegfchütten (!!!).

Der auf die eine oder andere Art gewonnene Salpeteräther ift gewöhnlich fauer und alkoholhaltig und mufs daher gereinigt werden. Diefs gefchieht am beften auf die Art, dafs man ihn mit feinem gleichen Volumen Kalkmilch oder fehr verdünnter Aetzkalilauge fchüttelt, dann von der wäfferigen Flüffigkeit abfcheidet und bei der gelindeften Wärme über eine kleine Menge Chlorcalcium oder gebrannte Magnefia abdeftillirt. Der fo gereinigte Aether wird in völlig trocknen, kleinen luftdicht verfchloffenen Gläfern an einem kalten Ort aufbewahrt.

Erklärung. Der Alkohol ift nach der oben S. 201 mitgetheilten Anficht zu betrachten als eine Verbindung von 1 Atom Aether und 1 Atom Waffer. Der Aether verhält fich chemifch wie eine Salzbafis, denn er neutralifirt die (flüchtigen) Säuren. Kommt nun Alkohol mit falpetriger Säure in Berührung, fo zieht ein Theil diefer aus jenem die ätherifche Grundlage, ein anderer Theil aber das Waffer an, wodurch Salpeteräther und Salpeterfäurehydrat gebildet werden und Stickftoffoxyd frei wird. Der Salpeteräther ift höchft flüchtig und fchwer löslich in Waffer, kann daher fowohl durch Deftillation bei fehr gelinder Wärme, als auch durch Schütteln mit alkalifchem Waffer von der Säure getrennt werden. Werden rauchende Salpeterfäure (eine Mifchung aus Salpeterfäurehydrat und falpetriger Säure), Waffer und Alkohol über einander gefchichtet, fo wird das Waffer nach und nach von dem Hydrate der Salpeterfäure angezogen, die falpetrige Säure aber in Freiheit gefetzt, welche nun auf den Alkohol wirkt und damit die genannten Produkte bildet. Die blaue und grüne Farbe, welche dabei die faure Flüffigkeit annimmt, ift das Refultat der Verdünnung des aus Salpeterfäurehydrat und falpetriger Säure beftehenden Gemifches, oder der Ausdruck der Tendenz der falpetrigen Säure, fich in Salpeterfäurehydrat und Stickftoffoxydgas zu verwandeln. Concentrirte oder mäfsig verdünnte Salpeterfäure wird vom Alkohol partiell desoxydirt, d. h. in falpetrige Säure, Salpetergas und Stickftoffoxydul verwandelt, wobei ein Theil Alkohol zu Kohlenfäure, Oxalfäure, Aepfelfäure, Effigfäure und

Sauerstoffäther oxydirt, der andere Theil desselben aber von der gebildeten salpetrigen Säure in Salpeteräther verwandelt wird. Bei dieser zusammengesetzten Reaction entwickelt sich viel Wärme; diese begünstigt die Bildung und das Auftreten der gasförmigen Produkte und macht den Prozefs in hohem Grade stürmisch, weshalb die kochende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit abgekühlt, die Vorlage möglichst kalt erhalten und, damit die nicht condensirbaren Gasarten entweichen können, mit einer Gasleitungsröhe versehen werden mufs.

Eigenschaften. Der Salpeteräther ist bei gewöhnlicher Temperatur (unter + 21° Cels.) tropfbarflüssig, von blafsgelber Farbe und bei + 4° C. von 0,806 spec. Gewicht. Er riecht angenehm durchdringend ätherartig, den borsdorfer Aepfeln ähnlich, und schmeckt süfslich, brennend gewürzhaft. Er ist äufserst flüchtig, verdampft an der Luft rasch, wobei er einen hohen Grad von Kälte erregt, und siedet bei einem Barometerstand von 28° Höhe schon bei + 21° Cels. Er ist sehr brennbar und verbrennt, an der Luft entzündet, mit gelber, hell leuchtender Flamme. Er reagirt in seinem wasserfreien Zustande weder sauer noch basisch, ist also neutral, wird aber durch den Zutritt der Luft, oder wenn er mit Wasser in Berührung steht, bald sauer, und zersetzt sich dann nach und nach ganz. Diese Zersetzung erfolgt noch schneller, wenn er mit einer Auflösung von Kali, Natron oder Ammoniak, oder mit Kalkmilch in Berührung gesetzt wird. Er löst sich schwerer, als der Aether, in Wasser auf, läfst sich aber, wie dieser, mit Alkohol in allen Verhältnissen vermischen. Er besteht aus 1 Atom Aether und 1 Atom salpetriger Säure; seine chemische Formel ist daher $C^2H^5O + NO^3$ (oder $C^2NH^5O^4$) und seine Verhältnifszahl = 75. Er enthält fast immer etwas Sauerstoffäther.

Salpeterätherweingeist.

Der Salpeteräther wird nicht für sich, sondern nur in seinem mit Alkohol vermischten Zustand als Arzneimittel angewendet. Eine solche Mischung führt den Namen *Salpeterätherweingeist* (*Spiritus nitrico-aethereus s. Spiritus Nitri dulcis*). Man erhält dieselbe von stets gleicher Mächtigkeit, wenn 1 Theil rectificirter Salpeteräther mit 4 Theilen absolutem Alkohol oder alkoholisirtem Weingeist vermischt wird. Gewöhnlich stellt man sie durch Destillation einer Mischung aus Alkohol und Salpeter-

ſäure dar. Nach der preuſs. Pharmacopöe ſoll man 24 Theile höchſt rectiſicirten Weingeiſt (von 0,835 bis 0,840 ſpec. Gewicht) in einer geräumigen Retorte mit 6 Theilen roher Salpeterſäure (Scheidewaſſer von 1,20 bis 1,30 ſpec. Gewichte) vermiſchen und, nachdem die Retorte mit einer geräumigen Vorlage verbunden worden, bei ſehr gelindem Feuer, am beſten im Waſſerbade, 20 Theile abdeſtilliren. Das Deſtillat wird über $\frac{1}{40}$ ſeines Gewichtes gebrannte Magneſia oder beſſer, nach *Gehlen's* Vorſchlag, über neutrales weinſteinſaures Kali rectificirt und in luftdicht verſchloſſenen kleinen Flaſchen an einem kühlen Ort aufbewahrt. Der auf dieſe Art dargeſtellte Salpeterätherweingeiſt iſt vollkommen klar und farblos, von dem eigenthümlichen durchdringenden Geruch und ſüſslich gewürzhaften Geſchmack des Salpeteräthers und von 0,840 bis 0,850 ſpec. Gewicht. Er vermiſcht ſich mit Waſſer in allen Verhältniſſen und ſäuert ſich an der Luft langſamer als der Salpeteräther. Das Sauerwerden beider Präparate wird, wie es ſcheint, bloſs durch das Waſſer bewirkt: dieſes beſtimmt nämlich die ſalpetrige Säure, in Salpeterſäure und Stickſtoffoxydgas zu zerfallen, und verwandelt zugleich den von der ſalpetrigen Säure verlaſſenen Aether in Alkohol. Das völlig entwäſſerte Präparat ſäuert ſich nicht.

Prüfung. Der officinelle Salpeterätherweingeiſt ſoll die ſo eben angeführten Eigenſchaften beſitzen, nicht ſauer ſeyn und ſich beim Erwärmen vollſtändig verflüchtigen. Eine ſchwach ſaure Reaction macht ihn zwar nicht unbrauchbar, muſs aber doch möglichſt entfernt gehalten werden, dadurch, daſs man ihn in dem Standgefäſse ſtets mit trocknem weinſteinſauren Kali in Berührung erhält. Dieſes abſorbirt die freigewordene Salpeterſäure und verwandelt ſich in Weinſtein und ſalpeterſaures Kali.

Salpeterſaurer Aether, d. h. eine neutrale Verbindung von Salpeterſäure mit Aether iſt unbekannt.

Kohlenſaurer Aether. Es iſt noch nicht gelungen, den Aether mit Kohlenſäure zu verbinden. Man kann zwar den waſſerfreien Rohrzucker als kohlenſauren Aether betrachten, weil ſeine Zuſammenſetzung der Formel: $C\,H^6O + CO^4$ entſpricht, aber man darf dieſe Anſicht für nichts anders als für eine ſpeculative ſtöchiometriſche Combination nehmen.

Schwefelſaurer Aether ($= C^2H\ O + SO^3$) iſt nach *Serullas* das gewöhnliche ſchwefelſäurehaltige Weinöl, welches bei der Deſtillation des Aethers erhalten wird.

Oxalsaurer Aether oder *Oxaläther* ($= C^2H^6O + CO^3$) wird erhalten, wenn man 1 Theil verwitterte Oxalsäure mit 2 bis 3 Theilen absolutem Alkohol einige Stunden lang in einem Glaskolben kocht, welcher mit einer 6 Fuſs langen und 3 bis 4 Linien weiten Glasröhre versehen ist, damit der dampfförmige Alkohol sich leicht verdichten und in den Kolben zurückfliessen kann, und dann die Flüssigkeit mit vielem Wasser verdünnt, wodurch der gebildete Aether als eine schwere ölartige Flüssigkeit abgeschieden wird. Man schüttelt denselben, um ihn zu reinigen, mit kaltem Wasser, welches man sogleich wieder abgieſst, erhitzt ihn dann mit fein geriebener Bleiglätte in einem offenen, kurzhalsigen Glaskolben bis zur Temperatur des kochenden Wassers, so lange bis Wasser und Alkohol verflüchtigt sind und Lackmuspapier von ihm nicht mehr geröthet wird, und destillirt ihn hierauf aus einer kleinen Retorte in eine kleine trockne Vorlage über. Er kocht (und destillirt) erst bei + 184° Cels., und sein Dampf condensirt sich schnell zu einer farblosen, aromatisch - knoblauchartig riechenden Flüssigkeit von 1,093 spec. Gewicht. Er löst sich in Alkohol in allen Verhältnissen auf und wird daraus durch Wasser gefällt. Wasser zersetzt ihn nach und nach in Alkohol und Oxalsäure. Ammoniak bildet mit ihm ein nur in Alkohol, aber nicht in Wasser auflösliches weiſses Salz, welches nach *Dumas* und *Boullay* $CH^2 + H^3N + 2\ CO^3$ ist. Der Oxaläther wurde 1778 von *Savary* (s. *Dissert. inaug. de sale essentiali acetosellae Argentorat.* 1773. §. 12) entdeckt und nachher von *Thenard*, *Bauhof*, *Dumas* und *Boullay* genauer untersucht.

Ameisensaurer Aether oder *Ameisenäther* (*Aether formicicus*) wird am besten auf die Art bereitet, daſs man 15 Theile ameisensaures Bleioxyd (s. S. 437) mit einer Mischung aus 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 7 Theilen rectificirtesten Weingeist fast bis zur Trockne destillirt, und das Destillat mit dem Doppelten seines Volumens Kalkwasser vermischt, wodurch der gebildete Aether von dem mit übergegangenen unveränderten Alkohol getrennt wird. Man scheidet ihn mit Hülfe eines Scheidetrichters von der wässerigen Flüssigkeit ab und rectificirt ihn über Chlorcalcium. Er erscheint dann als eine sehr bewegliche, farblose, stark und angenehm nach Pfirsichkernen riechende und schmeckende Flüssigkeit von 0,915 spec. Gewichte, welche bei + 56° Cels. siedet, sich in 9 Theilen Wasser auflöst und mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar ist. Bleibt er einige Zeit mit Wasser in Berührung, so zerfällt er in gleiche Atome Ameisensäure und Alkohol; ist daher als $C^2H^6O + \overline{F}$ zu betrachten. Seine Auflösung in Alkohol, der *ätherische Ameisenspiritus* (*Spiritus formicico - aethereus*), erleidet keine Veränderung. Der gewöhnliche Ameisenspiritus, welcher durch Destillation der Ameisen mit Branntwein dargestellt wird, enthält nur eine geringe Menge Ameisenäther, etwas Ameisensäure und ätherisches Ameisenöl. Ueber den Ameisenäther haben *Gehlen* (s. *Schweigger's* Journal Bd. 4. S. 18) und *Döbereiner* (s. dessen Beiträge zur phys. Chemie. Heft. 1. S. 96) die meisten Versuche angestellt.

2) Eſſigäther *Aether aceticus.*

Synonyme. Eſſignaphtha (*Naphtha Aceti*).

Geſchichtliches. Graf *Lauragais* (ſ. *Journal des Scavons* 1759. *p.* 324) machte im J. 1759 die Entdeckung, daſs, wenn man gleiche Theile concentrirte Eſſigſäure, welche durch trockne Deſtillation des neutralen eſſigſauren Kupferoxyds gewonnen worden, und Alkohol einer Deſtillation unterwirft, eine ätherähnliche Flüſſigkeit erhalten werde, welche er Eſſigäther nannte. Mehrere Chemiker wiederholten dieſen Verſuch, jedoch nicht immer mit gleich glücklichem Erfolge. *Scheele* (ſ. deſſen phyſ. chem. Schriften. Bd. 2. S. 310) erhielt aus obiger Miſchung nur dann Eſſigäther, wenn er derſelben vor der Deſtillation etwas Schwefelſäure zuſetzte. *Schulze* und *Lichtenberg* (ſ. *Gehlen's* n. allg. Journ. d. Chem. Bd. 5. S. 672 und 689) beſtätigten nicht allein die bis dahin faſt unbeachtet gebliebene Erfahrung *Scheele's*, ſondern zeigten auch, daſs reine Eſſigſäure mit Alkohol auf keine Weiſe Eſſigäther bilde, daſs aber ſchon eine geringe Menge Schwefelſäure, ja nach *Gehlen* und *Roſe* ſogar ein Minimum von ſchwefeliger Säure, die Bildung des Eſſigäthers veranlaſse. *Döbereiner* erhielt auch ohne Zuſatz von Schwefelſäure Eſſigäther, wenn er die aus Alkohol und concentrirter Eſſigſäure beſtehende Miſchung unter dem Drucke von 2 Atmoſphären bis zum Sieden erhitzte und das Sieden in einem langröhrigen Apparate, worin das Deſtillat immer wieder in die Retorte zurückflieſsen muſste, einige Stunden lang fortſetzte. — Der Eſſigäther findet ſich fertig gebildet in vielen franzöſiſchen Weinen und faſt in jedem gelagerten Eſſig. Der aus den erſteren gewonnene Branntwein, welcher unter dem Namen *Coignac* bekannt iſt, enthält daher ſtets eine kleine Menge Eſſigäther.

Dumas und *Boullay* (ſ. d. o. a. O.) analyſirten den Eſſigäther und fanden, daſs derſelbe aus gleichen Atomen Aether und Eſſigſäure zuſammengeſetzt ſey.

Darſtellung. Die Bereitung des Eſſigäthers iſt eine ganz leichte und gefahrloſe Arbeit, wenn man die Bildung deſſelben durch Mitwirkung von Schwefelſäure begünſtigt. Vermiſcht man z. B. 6 Theile concentrirten Eſſig (ſ. S. 448 — 449) mit 6 Theilen Branntwein oder 3 Theilen Weingeiſt und 1 Theil concentrirter Schwefelſäure, und deſtillirt das Gemiſch aus einer Retorte in eine abgekühlte Vorlage, bis beinahe die Hälfte der Flüſſigkeit übergegangen iſt, und zieht hierauf das Uebergegangene noch einmal über den Rückſtand in der Retorte ab, ſo erhält man ein Deſtillat, aus welchem ſich beim Vermiſchen mit einer verdünnten Auflöſung von kohlenſäuerlichem Kali $2\frac{1}{2}$ bis 3 Theile Eſſigäther abſcheiden laſſen.

Thenard (f. *Fechner's* Repertor. d. organ. Chemie Bd. 1. S. 1560) fchreibt vor: 100 Theile Alkohol von 0,83 fpec. Gew., 63 Theile concentrirte Effigfäure und 17 Theile concentrirte Schwefelfäure mit einander zu vermifchen, von dem Gemifche 125 Theile abzudeftilliren, das Deftillat ungefähr ½ Stunde lang mit 10 bis 12 Theilen Kalihydrat in Berührung zu fetzen, und dann den obenauffchwimmenden Aether von der untern Flüffigkeit, welche aus Alkohol und Kali befteht, abzufondern.

Nach einer andern Vorfchrift von demfelben Chemiker foll man eine Mifchung von 3 Theilen trocknem effigfauren Kali, 3 Theilen Alkohol und 2 Theilen concentrirter Schwefelfäure bis zur Trockne deftilliren, das Deftillat mit ⅕ feines Gewichts concentrirter Schwefelfäure vermifchen und noch einmal deftilliren, wodurch fo viel Aether erhalten werde, als Alkohol angewendet worden.

Man kann ftatt des effigfauren Kali's jedes andere effigfaure Salz zur Bereitung des Effigäthers anwenden, wobei man immer 1 Atom des Salzes mit 1½ Atomen Schwefelfäure und 1 Atom oder etwas mehr Alkohol oder Weingeift deftillirend zu behandeln hat. Nach der preufs. Pharmacopöe foll man 12 Theile des bei gelinder Wärme getrockneten (völlig entwäfferten) effigfauren Natrons in einer Retorte mit einem Gemifch aus 10 Unzen alkoholifirtem Weingeift und 6 (beffer 9) Unzen concentrirter Schwefelfäure übergiefsen, das Ganze bei gelindem Feuer deftilliren, das Deftillat auf den Rückftand in der Retorte zurückgiefsen und einer nochmaligen Deftillation unterwerfen, fo lange als Aether übergeht. Diefe deftillirte Flüffigkeit foll dann mit fo viel effigfaurer Kaliflüffigkeit (*Liquor Kali acetici*), welche zuvor mit ihrem gleichen Gewichte Waffers verdünnt worden, verfetzt werden, als erforderlich ift, um die Trennung des gebildeten Aethers zu bewirken, und letzterer hierauf bei gelinder Wärme über gebrannte Magnefia und Kohlenpulver rectificirt werden. Man erhält auf diefe Art, wenn das effigfaure Natron wafferfrei war, gegen 10 bis 11 Theile Aether.

Nach *Fiedler* foll man 16 Theile Bleizucker mit 4 Th. concentrirter Schwefelfäure und 6 Th. Alkohol;

nach *Bucholz* 40 Th. Bleizucker mit 23 Th. concentrirter Schwefelſäure und 20 Th. Alkohol; nach *Thenard* 2 Th. Bleizucker mit etwas mehr als 1 Th. concentrirter Schwefelſäure und 1 Th. Alkohol, und nach *Henry* 10 Th. eſſigſaures Kupferoxyd mit 10 Th. conc. Schwefelſäure und 10 Th. Alkohol deſtilliren und aus dem Deſtillate den Aether durch Aetzkali oder eſſigſaure Kaliauflöſung abſcheiden. *Bucholz* giebt zur Darſtellung des Eſſigäthers folgende Vorſchrift:

„In einen ſauberen, und von den darin zu behandelnden Materien nur zur Hälfte gefüllt werdenden Glaskolben, mit etwas langem Halſe, gebe man 40 Unzen kryſtalliſirtes eſſigſaures Blei und auf dieſes ein erkaltetes Gemiſch aus 20 Unzen alkoholiſirtem Weingeiſt und 23 Unzen concentrirter Schwefelſäure von 1,850 bis 1,860 Eigenſchwere, ſchüttle alles wohl unter einander, lutire einen reinen geräumigen Helm durch naſſe Blaſe und mit Mehlkleiſter beſtrichene Papierſtreifen luftdicht auf, lege eine geräumige, im Sommer in kaltes Waſſer, im Winter in Eis und Schnee gelegte Vorlage vor, verwahre die Fugen zwiſchen Helmſchnabel und Vorlage mit naſſer Blaſe, in welche man zum Ausgange für die ausgedehnt werdende Luft des Deſtillirapparats eine Stecknadel geſteckt hat, und deſtillire alsdann, wenn die Luta gehörig getrocknet ſind, 24 Unzen Flüſſigkeit über. Um dieſe Menge mit deſto mehr Sicherheit und Genauigkeit beſtimmen zu können, meſſe man zuvor die Vorlage und bezeichne den Raum, welchen 24 Unzen einer geiſtigen Flüſſigkeit darin in der Lage, welche ſie bei der Deſtillation bekommt, einnehmen. Die Deſtillation ſelbſt ſtelle man bei mäſsigem Feuer an, ſo daſs die Miſchung bloſs gelinde ſiedet. Sind 24 Unzen ätheriſche Flüſſigkeit übergezogen, ſo leere man die Vorlage aus und laſſe, nachdem ſie wieder vorgelegt worden iſt, noch 4 Unzen überdeſtilliren. Den Rückſtand, der nur noch wenig oder keine Eſſigſäure, dagegen viel freie Schwefelſäure enthält, werfe man als unbrauchbar weg. Das erſte, 24 Unzen betragende Deſtillat iſt faſt völlig reiner Eſſigäther, und aus dem zweiten Deſtillate wird ſich durch Schütteln mit 1 Unze Waſſer, mit welchem eine Drachme Aetzkalilauge, die ½ Drachme Aetzkali enthält, vermiſcht worden iſt, noch 1 bis 1½ Unzen Eſſigäther abſcheiden laſſen. Sämmtlichen Eſſigäther ſchüttle man noch mit 2 Unzen deſtillirtem Waſſer, in welchem ¼ Unze, die Hälfte Aetzkali enthaltende, Aetzkalilauge befindlich iſt, ſchnell, und ſcheide durch den Scheidetrichter den Aether ab, der zur völligen Reinigung von noch einem Antheile Weingeiſt und Waſſer und einem Theil eſſigſauren Kali's, das ſich bei der Abſtumpfung der Säure durch Kali gebildet hat, aus einem dem vorigen gleichen, aber in Betracht des Kolbens etwas kleinern Apparate bei ſehr gelindem Feuer und ſehr kalt gehaltener Vorlage bis zum Erſcheinen einer phlegmatiſchen nicht ätheriſchen Flüſſigkeit rectificirt werden muſs, und hierauf am beſten in kleinen Gläſern mit gut

eingeriebenen Stöpſeln an einem kühlen Ort aufzubewahren iſt. Er wird gereinigt bei 24 Unzen betragen. Aus den Abwaſchflüſſigkeiten kann man durch behutſames Deſtilliren noch ½ bis 1 Unze Aether abziehen.“

Bei der Bereitung des Eſſigäthers nach einer der letztern Vorſchriften muſs man zuerſt die Schwefelſäure auf die oben S. 124 und 230 angegebene Art mit dem Alkohol vermiſchen, dann die Miſchung, wenn ſie kalt geworden, auf das zuvor in eine Retorte gegebene eſſigſaure Salz gieſsen, die Retorte mit einer Vorlage luftdicht verbinden, das Ganze 24 Stunden lang ſtehen laſſen und hierauf den Inhalt der Retorte bis zum lebhaften Sieden erhitzen, ſo lange bis derſelbe trocken erſcheint, wobei man weiter nichts zu thun hat, als die Vorlage immer kühl zu erhalten.

Der überdeſtillirte Aether iſt oft ſo ſehr alkoholhaltig, daſs das ganze Deſtillat ſich im Waſſer auflöſt, wenn man durch dieſes den Aether abſcheiden will. In dieſem Falle läſst ſich die Abſcheidung deſſelben nur auf die Art bewirken, daſs man das Deſtillat mit trocknem Kalihydrat, oder geſchmolzenem und gröblich zerſtoſsenen Chlorcalcium in Berührung ſetzt. Dieſe Subſtanzen löſen ſich in dem Alkohol zu einer Flüſſigkeit auf, welche ſich von dem Aether ſcheidet, ſo daſs letzterer ſich völlig abſondert und oben aufſchwimmt, wo er dann mit Hülfe eines Scheidetrichters abgenommen werden kann. Der ſo abgeſchiedene Aether wird dann über gebrannte Magneſia und etwas Kohlenpulver rectificirt und in gut verſchloſſenen Gläſern zum Gebrauch aufbewahrt.

Erklärung. Die Eſſigſäure verbindet ſich mit dem Alkohol oder vielmehr mit der ätheriſchen Grundlage deſſelben am leichteſten 1) im Bildungs- oder Entwickelungs-Moment und 2) unter Mitwirkung von Schwefelſäure, welche den Alkohol in Aether verwandelt, der ſich dann im Augenblicke ſeiner Bildung mit der (waſſerfreien) Eſſigſäure zu Eſſigäther verbindet. — Der Rückſtand von der Bereitung des gewöhnlichen Aethers, welcher noch Weinſchwefelſäure enthält, liefert, wenn er mit der Hälfte ſeines Gewichts Bleizucker deſtillirt wird, oft eine ſehr groſse Menge des beſten Eſſigäthers und zuletzt Eſſigſäure, die man als ſaures Parfüm benutzen kann.

Eigenſchaften. Der Eſſigäther iſt eine ſehr bewegliche, farbloſe, angenehm ätheriſch ſäuerlich

riechende, und angenehm kühlend gewürzhaft schmeckende Flüssigkeit von 0,882 spec. Gewicht. Er reagirt weder sauer noch basisch, sondern verhält sich ganz neutral, und verändert sich nicht, wenn er mit Wasser in Berührung steht. Er siedet unter dem gewöhnlichen Luftdrucke bei + 75° Cels. Er läfst sich leicht entzünden und verbrennt flammend mit saurem Geruch und Hinterlassung eines essigsäurehaltigen Wassers. Er löst sich in 7 Theilen Wasser vollständig auf und mischt sich mit Weingeist in allen Verhältnissen. Eine Auflösung von 1 Theil Essigäther in 3 Theilen rectificirtestem Weingeist bildet den *Essigätherweingeist* (*Spiritus acetico-aethereus*), welcher officinell ist und sonst *versüfster Essiggeist* (*Spiritus Aceti dulcis s. Liquor anodinus vegetabilis*) genannt wurde. Wird die wässerige oder geistige Auflösung des Essigäthers mit Kali- oder Natronhydrat vermischt und destillirt, so zersetzt sich der Aether; seine Säure verbindet sich mit dem Alkali und seine brennbare Grundlage mit Wasser zu Alkohol, welcher in die Vorlage übergeht. Der Essigäther besteht nach *Dumas* und *Boullay* aus 1 Atom Aether und 1 Atom Essigsäure. Seine chemische Formel ist daher $C^2H^5O + \overline{A}$ und sein Atomengewicht = 88.

Prüfung. Der Essigäther mufs die angeführten Eigenschaften besitzen. Er soll von aller Säure frei, in nicht weniger als in 7 Theilen destillirten Wassers auflöslich und von 0,885 bis 0,895 spec. Gewichte seyn. Röthet er Lackmuspapier oder wird er von Hydrothionwasser grau oder schwarz gefärbt, so enthält er im ersten Falle freie Essigsäure, und im letzten Bleioxyd, und mufs dann als unbrauchbar verworfen oder durch Rectification gereinigt werden.

Aepfelsaurer, *Citronensaurer*, *Weinsteinsaurer* und *benzoesaurer Aether* (*Aepfelnaphtha*, *Citronennaphtha*, *Weinnaphtha* und *Benzoenaphtha*) sind nicht officinelle Verbindungen, welche durch Behandlung der Aepfelsäure u. s. w. mit Alkohol und Schwefelsäure gebildet werden.

Harzäther und *Fettäther* sind unbekannt.

Nachtrag

a) zu Seite 106.

Ure's Tabelle über den Gehalt an waſſerfreier Säure in der gewöhnlichen Salpeterſäure von verſchiedenem ſpecifiſchen Gewichte.

Spec. Gew.	Proc. an Säure.	Spec. Gew.	Proc. an Säure.	Spec. Gew.	Proc. an Säure.	Spec. Gew.	Proc. an Säure.
1,5000	79,700	1,4189	59,775	1,2947	39,850	1,1403	19,925
1,4980	78,903	1,4147	58,978	1,2887	39,053	1,1345	19,128
1,4960	78,106	1,4107	58,181	1,2826	38,256	1,1286	18,331
1,4940	77,309	1,4065	57,384	1,2765	37,459	1,1227	17,534
1,4910	76,512	1,4023	56,587	1,2705	36,662	1,1168	16,737
1,4880	75,715	1,3978	55,790	1,2644	35,865	1,1109	15,940
1,4850	74,918	1,3945	54,993	1,2583	35,068	1,1051	15,143
1,4820	74,121	1,3882	54,196	1,2523	34,271	1,0993	14,346
1,4790	73,324	1,3833	53,399	1,2462	33,474	1,0935	13 549
1,4760	72,527	1,3783	52,602	1,2402	32,677	1,0878	12,752
1,4730	71,730	1,3732	51,805	1,2341	31,880	1,0821	11,955
1,4700	70,933	1,3681	51,068	1,2277	31,083	1,0764	11,158
1,4670	70,136	1,3630	50,211	1,2212	30,286	1,0708	10,361
1,4640	69,339	1,3579	49,414	1,2148	29,489	1,0651	9,564
1,4600	68,542	1.3529	48,618	1,2084	28,692	1,0595	8,767
1,4570	67,745	1,3477	47,820	1,2019	27,895	1,0540	7,970
1,4530	66,948	1,3427	47,023	1,1958	27,098	1,0485	7,173
1,4500	66,155	1,3376	46,226	1,1895	26,301	1,0430	6,376
1,4460	65,354	1,3323	45,429	1,1833	25,504	1,0375	5,579
1,4424	64,557	1,3270	44,632	1,1770	24,707	1,0320	4,782
1,4385	63,760	1,3216	43,835	1,1709	23,910	1,0267	3,985
1,4346	62 963	1,3163	43,038	1,1648	23,113	1.0212	3,188
1,4306	62,166	1,3110	42,241	1,1587	22,316	1,0159	2,391
1,4269	61,369	1,3056	41,444	1,1526	21,519	1,0106	1,594
1,4228	60,572	1,3001	40,647	1,1465	20,722	1,0053	0,797

Nach der preuſs. Pharmacopöe ſoll das ſpec. Gewicht der officinellen Salpeterſäure = 1,195 bis 1,205 ſeyn. 100 Theile einer ſolchen Säure enthalten alſo nach der Tabelle 27 bis 28 Th. waſſerfreie Säure.

b) zu Seite 124.

Dalton's Tabelle über den Gehalt an wasserfreier Säure in der wasserhaltigen Schwefelsäure von verschiedenem specifischen Gewichte.

Spec. Gew.	Procent an trockner Säure.	Spec. Gew.	Procent an trockner Säure.
1,850	81	1,769	67
1,849	80	1,757	66
1,848	79	1,744	65
1,847	78	1,730	64
1,845	77	1,715	63
1,842	76	1,699	62
1,838	75	1,684	61
1,833	74	1,670	60
1,827	73	1,650	58,6
1,819	72	1,520	50
1,810	71	1,408	40
1,801	70	1,300	30
1,791	69	1,200	20
1,780	68	1,100	10

100 Th. Schwefelsäure von 1,850 enthalten nach vorstehender Tabelle 81 Th. wasserfreie Säure und 19 Th. Wasser.

c) zu Seite 144.

Dalton's Tabelle über die Menge des wirklichen Kali in verschiedenen Auflösungen von verschiedenen specifischen Gewichten.

Spec. Gewicht der Lösung.	Kaligehalt nach p. C.	Spec. Gewicht der Lösung.	Kaligehalt nach p. C.
1,68	51,2	1,33	26,3
1,60	46,7	1,28	23,4
1,52	42,9	1,23	19,5
1,47	39,6	1,19	16,2
1,44	36,8	1,15	13,0
1,42	34,4	1,11	9,5
1,39	32,4	1,06	4,7
1,36	29,4		

Die officinelle *Aetzkalilauge* oder *Aetzkaliflüſſigkeit* (*Liquor Kali cauſtici*) ſoll nach der preuſs. Pharmacopöe ein ſpecifiſches Gewicht von 1,33 bis 1,34 haben, alſo gegen 27 Proc. trocknes Kali enthalten.

d) zu Seite 146.

Dalton's Tabelle über die Menge des wirklichen Natrons in Auflöſungen von verſchiedenen ſpecifiſchen Gewichten.

Spec. Gewicht der Löſung.	Natrongehalt im p. C.	Spec. Gewicht der Löſung.	Natrongehalt im p. C.
2,00	77,8	1,40	29,0
1,85	63,6	1,36	26,0
1,72	53,8	1,32	23,0
1,63	46,6	1,29	19,0
1,56	41,2	1,23	16,0
1,50	36,8	1,18	13,0
1,47	34,0	1,12	9,0
1,44	31,0	1,06	4,7

e) zu Seite 199.

Ure's Tabelle über die Menge des trocknen Ammoniaks in wäſſerigen Auflöſungen von verſchiedenen ſpecifiſchen Gewichten.

Spec. Gewicht.	Ammoniak in p. C.	Spec. Gewicht.	Ammoniak. in p. C.
0,8720	32,500	0,9363	15,900
0,8914	27,940	0,9410	14,575
0,8937	27,633	0,9510	11,925
0,8933	26,751	0,9564	10,600
0,9000	26,500		
0,9090	23,850	0,9662	7,950
0,9133	22,525	0,9716	6,625
0,9227	19,875	0,9828	3,975
0,9275	18,550	0,9897	2,650

Uebersicht

der chemischen Zeichen und Formeln für die abgehandelten Gegenstände; in alphabetischer Ordnung entworfen von *Franz Döbereiner.*

A.

A (oder N) = 14 Stickstoff.

$\bar{A}$ = 51 Essigsäure.

$\bar{A}$ + Aq = 60 Essigsäurehydrat.

$\bar{A}$ + 3 Aq = 78 dichteste Essigsäure.

Ag = 108 Silber.

AgCl = 143,4 Chlorsilber.

AgO ($\dot{A}g$) = 116 Silberoxyd.

AgO + $\bar{A}$ ($\dot{A}g\bar{A}$) = 167 essigsaures Silberoxyd.

AgO + 2 CNO ($AgC^2N^2O^3$) = 184 Silberknallsäure.

AgO + NO^5 ($\dot{A}g\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$) = 170 salpetersaures Silberoxyd.

AgO + SO^3 ($\dot{A}g\dddot{S}$) = 156 schwefelsaures Silberoxyd.

AgS = 124 Schwefelsilber.

Al = 9 Alumium.

AlCl = 44,4 Chloralumium.

AlO und AlO^3 ($\dot{A}l$ und $\dddot{A}l$) = 17 und 51 Alaunerde.

AlO + HO ($\dot{A}l$ + Aq) = 26 Alaunerdehydrat.

AlO + SO^3 + 6 Aq ($\dot{A}l\dddot{S}\dot{H}^6$) = 111 schwefelsaure Alaunerde.

Aq ($\dot{H}$) = 9 Waſſer.

As = 37,6 (75,2) Arſenik.

$AsO^{1\frac{1}{2}}$ ($\dddot{A}s$) = 49,6 (99,2) arſenige Säure.

$AsO^{2\frac{1}{2}}$ ($\overset{::}{A}s$) = 57,6 (115,2) Arſenikſäure.

AsS = 53,6 rothes Schwefelarſenik.

$AsS^{1\frac{1}{2}}$ (AsS^3) = 61,6 (123,2) gelbes Schwefelarſenik.

$AsS^{2\frac{1}{2}}$ (AsS^5) = 77,6 (155,2) hellgelbes Schwefelarſenik.

Au = 66,3 (198,9) Gold.

ÁuCl = 101,7 Goldchlorür.

$AuCl^3$ = 305,1 neutrales Goldchlorid.

$AuCl^3$ + HCl = 341,5 ſaures Goldchlorid.

$AuCl^3$ + NaCl + 8 HO ($AuNaCl^4\dot{H}^8$) = 435,8 Natriumgoldchlorid.

AuO ($\dot{A}u$) = 74,3 Goldoxydul.

AuO^3 ($\dddot{A}u$) = 222,9 Goldſäure.

AuS^3 = 246,9 Schwefelgold.

B.

B = 20 Boron.

$\overline{B}$ = 120 Benzoëſäure.

Ba = 68,6 Baryum.

BaCl = 104 Chlorbaryum.

BaCl + 2 HO (BaO + HCl + Aq) = 122 kryſtalliſirtes Chlorbaryum.

BaO ($\dot{B}a$) = 76,6 Baryt.

BaO + $\overline{A}$ + HO ($\dot{B}a\overline{A}\dot{H}$) = 136,6 eſſigſaurer Baryt.

2 BaO + CO^4 ($\dot{B}a\ddot{C}$) = 197,2 (98,6) kohlenſaurer Baryt.

BaO + HO ($\dot{B}a$ + Aq) = 85,6 Barythydrat.

$BaO + NO^5$ ($\dot{Ba}\overset{:\cdot:}{N}$) = 130,6 salpetersaurer Baryt.

$BaO + SO^3$ oder $BaSO^4$ ($\dot{Ba}\dddot{S}$) = 116,6 schwefelsaurer Baryt.

BaO^2 ($\ddot{Ba}$) = 84,6 Baryumhyperoxyd.
BaS = 84,6 Schwefelbaryum.
BaS^5 = 148,6 Schwefelbaryum in Maximum.
Bi = 71 Wismuth.

BiO ($\dot{Bi}$) = 79 Wismuthoxyd.

$4 BiO + NO^5$ ($\dot{Bi}^4\overset{:\cdot:}{N}$) = 370 basisches salpetersaures Wismuthoxyd.
BiS = 87 Schwefelwismuth.

BO^6 ($\overset{:::}{B}$) = 68 Borsäure.
Br = 80 Brom.
$BrCl$ = 115,4 Chlorbrom.

BrO^5 ($\overset{:\cdot:}{Br}$) = 120 Bromsäure.

C.

C = 12 (6) Kohlenstoff.
$\overline{C}$ = 58 Citronensäure.
CCl^3 = 118,2 fester Chlorkohlenstoff.
CH^2 = 14 ölbildendes Gas.
C^2H^5O ($C^2H^4 + HO$) = 37 Aether.
$C^2H^5O + \overline{A}$ = 88 Essigäther.
$C^2H^5O + CO^4$ = 81 Rohrzucker.
$C^2H^5O + \overline{F}$ = 74 Ameisenäther.
$C^2H^5O + NO^3$ = 75 Salpeteräther.
$C^2H^5O + 2SO^3$ = 117 Schwefelweinsäure.
$C^2H^6O^2$ ($C^2H^4 + 2HO$) = 46 Alkohol.
$C^2H^6O^2 + CO^4$ = 90 Traubenzucker.
$C^2H^4 + BrH$ = 109 Bromwasserstoffäther.

$C^2H^4 + Cl$ = 63,4 Chloräther.
$C^2H^4 + ClH$ = 64,4 Chlorwaſſerſtoffäther.
$C^2H^4 + JH$ = 155 Jodwaſſerſtoffäther.
$C^2H^2S^4$ = 90 Xanthogenſäure.
CHO^3 ($\overline{F}$) = 37 Ameiſenſäure.
$CHO^3 + Aq$ ($\overline{F} + Aq$) = 46 Ameiſenſäurehydrat.
$C^2H^2O^3$ ($\overline{S}$) = 50 Bernſteinſäure,
$C^2H^3O^3$ ($\overline{A}$) = 51 Eſſigſäure.
$C^2H^4O^2$ = 44 brenzlicher Eſſiggeiſt.
C^2HO^4 ($\overline{M}$) = 57 Aepfelſäure.
$C^2H^2O^4$ ($\overline{C}$) = 58 Citronenſäure.
$C^2H^3O^6$ ($\overline{T}$) = 75 Weinſteinſäure nach *Prout* und *Döbereiner*.
$C^4H^5O^{10}$ ($\overline{T}$) = 133 Weinſteinſäure nach *Berzelius*.
$C^5H^6O^8$ = 130 brenzliche Weinſteinſäure.
$C^{7\frac{1}{2}}H^6O^3$ ($\overline{B}$) = 120 Benzoëſäure.
$C^3H^3O^3$ ($\overline{G}$) = 63 Gallusſäure.
$C^5H^{10}O^{15}$ = 190 Chinaſäure.
CJ^3 = 390 feſter Jodkohlenſtoff.
CN (Cy) = 26 Cyan.
CNO (CyO) = 34 cyanige Säure.
CNO ($NO + C$?) = 34 Knallſäure.
CNO^2 (CyO^2) = 42 Cyanſäure.
C^3N = 50 Leimkohle.
CO^2 ($\dot{C}$) = 28 (14) Kohlenoxyd.
CO^2Cl^2 ($\dot{C}Cl$) = 98,8 (49,4) Phosgenſäure.
CO^3 (C^2O^3) ($\overline{O}$) = 36 Oxalſäure.
CO^4 ($\ddot{C}$) = 44 (22) Kohlenſäure.
CS^4 = 76 Schwefelkohlenſtoff.
Ca = 20,5 Calcium.
$CaCl$ = 55,9 Chlorcalcium.

$CaCl + 6HO$ ($CaO + HCl + 5\,Aq$) = 109,9 kryſtalliſirtes Chlorcalcium.

($CaCl + 6HO$) + 3 ($CaO + 3HO$) = 276,4 dreifachbaſiſches Chlorcalcium.

CaO ($\dot{Ca}$) = 28,5 Kalk.

$CaO + CO^4$ ($\dot{Ca}\ddot{C}^2$) = 72,5 neutraler kohlenſaurer Kalk.

$2\,CaO + CO^4$ ($\dot{Ca}\ddot{C}$) = 101 (50,5) baſiſcher kohlenſ. Kalk.

$CaO + HO$ ($\dot{Ca} + Aq$) = 37,5 Kalkhydrat.

$CaO + PO^5$ = 99,9 Knochenſäure oder ſaurer phosphorſaurer Kalk.

$2\,CaO + PO^5$ = 128,4 (64,2) neutraler phosphorſaurer Kalk.

$3\,CaO + PO^5$ = 156,9 Apatit, Spargelſtein, Moraxit.

$8\,CaO + 3\,PO^5$ = 335,1 Knochenerde und Phosphorit.

$CaO + SO^3 + 2\,Aq$ ($\dot{Ca}\overset{\cdots}{S}H^2$) = 86,5 ſchwefelſaurer Kalk.

$CaOCl$ = 63,9 Chlorkalk.

CaS = 36,5 Schwefelcalcium.

$2\,CaS + SbS^5$ = 282 (141) antimonſchwefeliges Schwefelcalcium.

CaS^2 = 52,5 zweites Schwefelcalcium.

CaS^5 = 100,5 Schwefelcalcium in Maximum.

Cd = 56 Kadmium.

CdO ($\dot{Cd}$) = 64 Kadmiumoxyd.

$2\,CdO + CO^4$ ($\dot{Cd}\ddot{C}$) = 172 (86) kohlenſaures Kadmiumoxyd.

CdS = 72 Schwefelkadmium.

Cl (Ch) = 35,4 Chlor.

Cl^3N = 120,2 Chlorſtickſtoff.

ClO ($\dot{Cl}$) = 43,3 *Davy's* Euchloringas.

ClO^3 ($\dddot{Cl}$) = 59,4 chlorige Säure.

ClO^5 ($\overset{::.}{Cl}$) = 75,4 Chlorſäure.

ClO^7 ($\overset{::::}{Cl}$) = 91,4 oxydirte Chlorſäure.

Cu = 64 Kupfer.

CuO ($\dot{Cu}$) = 72 Kupferoxydul.

CuO^2 ($\ddot{Cu}$) = 80 Kupferoxyd.

$CuO^2 + \overline{A} + 6 Aq$ ($\ddot{Cu}\overline{A}\dot{H}^6$) = 185 blauer Grünſpan.

$CuO^2 + 2\overline{A} + 2 Aq$ ($\ddot{Cu}\overline{A}^2\dot{H}^2$) = 200 neutrales eſſigſaures Kupferoxyd.

$3 CuO^2 + 2\overline{A} + 3 Aq$ ($\ddot{Cu}^3\overline{A}^2\dot{H}^3$) = 369 unauflösliches baſiſches eſſigſaures Kupferoxyd.

$3 CuO^2 + 4\overline{A} + 12 Aq$ ($\ddot{Cu}\overline{A}^4\dot{H}^{12}$) = 552 auflösliches baſiſches eſſigſaures Kupferoxyd.

$24 CuO^2 + \overline{A} + 12 Aq$ ($Cu^{24}\overline{A}\dot{H}^{12}$) = 2079 ſchwarzes oder braunes baſiſches eſſigſaures Kupferoxyd.

$CuO^2 + CO^4$ ($\ddot{Cu}\ddot{C}^2$) = 124 kohlenſaures Kupferoxyd

$2 CuO^2 + CO^4 + 2 Aq$ ($\ddot{Cu}\ddot{C}\dot{H}^2$) = 222 (111) halbkohlenſaures Kupferoxyd.

$(CuO^2 + 2 H^3N) + 2 (H^4NO + SO^3)$ = 266 ſchwefelſaures Ammoniak-Kupfer.

$CuO^2 + 2 SO^3$ ($\ddot{Cu}\dddot{S}^2$) = 160 (80) waſſerleeres ſchwefelſaures Kupferoxyd.

$CuO^2 + 2 SO^3 + 10 Aq$ ($\ddot{Cu}\dddot{S}^2\dot{H}^{10}$) = 250 (125) kryſtalliſirtes ſchwefelſaures Kupferoxyd.

CuS = 80 Einfach-Schwefelkupfer.

CuS^2 = 96 Doppel-Schwefelkupfer.

Cy = 26 Cyan.

CyO ($\dot{Cy}$) = 34 cyanige Säure.

CyO^2 ($\ddot{Cy}$) = 42 Cyanſäure.

CyS^2H = 59 Schwefelblauſäure.

F.

$\bar{F}$ = 37 Ameiſenſäure.

$\bar{F} + Aq$ = 46 Ameiſenſäurehydrat.

Fe = 27,12 Eiſen.

$FeCl$ = 62,52 Eiſenchlorür.

$FeCl^{1\frac{1}{2}}$ ($\not{F}eCl^3$) = 80,22 (160,44) Eiſenchlorid.

$\not{F}eCy^3 + 3KCy$ = 327,84 rothes Eiſencyankalium.

$3FeCy + 2\not{F}eCy^3 + 9HO$ = 504,84 Eiſencyaneiſen.

FeJ = 153,12 Eiſenjodür.

$FeJ^{1\frac{1}{2}}$ ($\not{F}eJ^3$) = 216,12 (432,24) Eiſenjodid.

$FeK^2Cy^3 + 3HO$ ($FeO + KO + 3HCy$) = 210,52 Eiſencyankalium.

FeO ($\dot{Fe}$) = 35,12 Eiſenoxydul.

$FeO + CO^4$ oder $FeCO^5$ ($\dot{Fe}\ddot{C}^2$) = 71,12 neutrales kohlenſaures Eiſenoxydul.

$2FeO + CO^4$ ($\dot{Fe}\ddot{C}$) = 114,24 (57,12) baſiſches kohlenſaures Eiſenoxydul.

$FeO + SO^3 + 6Aq$ ($\dot{Fe}\dddot{S}\dot{H}^6$) = 129,12 ſchwefelſaures Eiſenoxydul.

$FeO^{1\frac{1}{2}}$ ($\dddot{\not{F}e}$) = 39,12 (78,24) Eiſenoxyd.

$\not{F}eO^3 + 3SO^3$ ($\dddot{\not{F}e}\dddot{S}^3$) = 198,24 (99,12) ſchwefelſaures Eiſenoxyd.

($\not{F}eO^3 + 3SO^3$) + ($KO + SO^3$) + 24 Aq ($\dddot{\not{F}e}\dddot{S}^3$ + $\dot{K}\dddot{S}$ + 24 Aq) = 401,44 (200,72) Eiſen-Alaun.

FeS = 43,12 Einfach-Schwefeleisen.
FeS^2 = 59,12 Doppel-Schwefeleisen.
$FeS^{1\frac{1}{2}}$ (FeS^3) = 51,12 (102,24) Anderthalb-Schwefeleisen.
Fe^2S = 70,24 (35,12) Halb-Schwefeleisen.
Fe^8S = 232,96 (29,12) Achtel-Schwefeleisen.

G.

$\overline{G}$ = 63 Gallussäure.

H.

H = 1 Wasserstoff.
HBr (BrH) = 81 Bromwasserstoffsäure.
HCl (ChH) = 36,4 Chlorwasserstoffsäure.
HCy (CyH) = 27 Cyanwasserstoffsäure.
HJ (JH) = 127 Jodwasserstoffsäure.
HJ^2 = 253 hydriodige Säure.
H^3N = 17 Ammoniak.
$H^3N + 3AgO$ = 365 *Berthollet's* Knallsilber.
$H^3N + AuO^3$ = 239,9 Knallgold.
$H^3N + CNO + HO$ = 60 Harnstoff.
$H^3N + CO^3$ = 53 Oxamid oder wasserleeres oxalsaures Ammoniak.
($2H^3N + CO^4$) oder $H^3N + CyO + 3Aq$ = 78 (39) halbkohlensaures oder cyanigsaures Ammoniak.
($H^3N + NO^5$) + ($H^4NO + NO^5$) = 150 pyrosalpetersaures Ammoniak.
$H^3N + PtO^3$ = 137 *Proust's* Knallplatin.
H^4NCl ($H^3N + HCl$) = 53,4 Chlorammonium.
H^4NCy ($H^3N + HCy$) = 44 Cyanammonium.
H^4NJ ($H^3N + HJ$) = 144 Jodammonium.
H^4NO ($H^3N + HO$) = 26 Ammoniumoxyd.
$H^4NO + 3AlO + 4SO^3 + 24Aq$ = 453 Ammoniak-Alaun.

$H^4NO + CO^4 = 70$ neutrales kohlenſaures Ammoniak.

$(2H^4NO + CO^4) + (H^4NO + CO^4) = 166$ dreiviertel-kohlenſaures Ammoniak.

$H^4NO + \overline{F} = 63$ ameiſenſaures Ammoniak.

$H^4NO + NO^5$ $(H^4N^2O^6) = 80$ ſalpeterſaures Ammoniak.

$H^4NS = 34$ erſtes Schwefelammonium.

$H^4NS + HS = 51$ Hydrothionſchwefelammonium.

$H^4NS^2 = 50$ zweites Schwefelammonium.

HO (Aq oder $\dot{H}$) $= 9$ Waſſer.

HS (SH) $= 17$ Schwefelwaſſerſtoffſäure.

HS^5 $(HS + 4S) = 65$ Waſſerſtoffſchwefel.

Hy (Hg) $= 201$ Queckſilber.

$HyBr = 281$ Queckſilberbromür.

$HyBr^2 = 361$ Queckſilberbromid.

$HyCl = 236{,}4$ Queckſilberchlorür.

$HyCl^2 = 271{,}8$ Queckſilberchlorid.

$HyCy^2 = 253$ Cyanqueckſilber.

$HyI = 327$ Queckſilberjodür.

$HyI^2 = 453$ Queckſilberjodid.

HyO $(\dot{H}y) = 209$ Queckſilberoxydul.

$HyO + \overline{A}$ $(\dot{H}y\overline{A}) = 260$ eſſigſaures Queckſilberoxydul.

$3HyO + (H^3N + NO^5)$ $(\dot{H}y^3 + \dddot{N}H^3N) = 698$ ſalpeterſaures Queckſilberoxydul-Ammoniak.

$HyO + NO^5 + 2Aq$ $(\dot{H}y\,\dddot{N}\dot{H}^2) = 281$ neutrales ſalpeterſaures Queckſilberoxydul.

$2HyO + NO^5$ $(\dot{H}y^2\dddot{N}) = 472$ unauflösliches baſiſch ſalpeterſaures Queckſilberoxydul.

$3HyO + 2NO^5 + 3\,Aq$ $(\dot{H}y^3\dddot{N}^2\dot{H}^3) = 762$ baſiſch ſalpeterſaures Queckſilberoxydul.

$2HyO + PO^5$ $(\dot{H}y^2\dddot{P}) = 489{,}4$ (244,7) phosphorſaures Queckſilberoxydul.

HyO^2 ($\ddot{Hy}$) = 217 Quecksilberoxyd.

$HyO^2 + 2\bar{A}$ ($\ddot{Hy}\bar{A}^2$) = 319 essigsaures Quecksilberoxyd.

$HyO^2 + H^4NCl$ = 270,4 basisches Ammoniumquecksilberchlorid.

$3HyO^2 + (H^3N + NO^5)$ ($\ddot{Hy}^3 + NH^3\overset{:\cdot:}{N}$) = 722 salpetersaures Quecksilberoxyd-Ammoniak.

$HyO^2 + NO^5 + 2Aq$ ($\ddot{Hy}\overset{:\cdot:}{N}\dot{H}^2$) = 289 salpetersaures Quecksilberoxyd.

$HyO^2 + 2NO^5$ ($\ddot{Hy}\overset{:\cdot:}{N}^2$) = 325 salpetersaure Quecksilberoxydauflösung.

$3HyO^2 + 2SO^3$ ($\ddot{Hy}^3\dddot{S}^2$) = 731 mineralischer Turpeth.

HyS = 217 erstes Schwefelquecksilber.

HyS^2 = 233 zweites Schwefelquecksilber.

J.

J = 126 Jod.

JBr = 206 Bromjod.

JCl = 161,4 Chlorjod.

JO^5 ($\overset{:\cdot:}{J}$) = 166 Jodsäure.

K.

K = 39,2 Kalium.

KBr = 119,2 Bromkalium.

KCl = 74,6 Chlorkalium.

KJ = 165,2 Jodkalium.

KO = 47,2 Kali.

$KO + \bar{A}$ ($\dot{K}\bar{A}$) = 98,2 essigsaures Kali.

$KO + AlO^3$ ($\dot{K}\dddot{Al}$) = 98,2 thonsaures Kali.

$KO + 3AlO + 4SO^3 + 24Aq$ ($\dot{K}\dddot{S} + 3\dot{Al}\dddot{S} + 24Aq$) = 474,2 Kali-Alaun.

$KO + 2CO^3 + 2Aq$ ($\dot{K}\,\overline{O}^2\,\dot{H}^2$) $=$ 137,2 ſaures oxalſaures Kali.

$KO + 4CO^3 + 7Aq$ ($\dot{K}\,\overline{O}^4\,\dot{H}^7$) $=$ 254,2 Vierfach-oxalſaures Kali.

$KO + CO^4 + HO$ oder $KCHO^6$ ($\dot{K}\ddot{C}^2\dot{H}$) $=$ 100,2 neutrales kohlenſaures Kali.

$2KO + CO^4$ oder K^2CO^6 ($\dot{K}\ddot{C}$) $=$ 138,4 (69,2) halbkohlenſaures Kali.

$KO + ClO^5$ oder $KClO^6$ ($\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$) $=$ 122,6 chlorſaures Kali.

$KO + ClO^7$ oder $KClO^8$ ($\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$) $=$ 138,6 oxychlorſaures Kali.

$KO + HO$ ($\dot{K} + Aq$) $=$ 56,2 Kalihydrat.

$KO + 2\overline{M}$ ($\dot{K}\overline{M}^2$) $=$ 161,2 ſaures äpfelſaures Kali.

$KO + NO^5$ oder KNO^6 ($\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$) $=$ 101,2 ſalpeterſaures Kali.

$KO + SO^3$ oder KSO^4 ($\dot{K}\dddot{S}$) $=$ 87,2 ſchwefelſaures Kali.

$KO + 2SO^3$ oder KS^2O^7 ($\dot{K}\dddot{S}^2$) $=$ 127,2 ſaures ſchwefelſaures Kali.

$KO + SbO^3$ ($\dot{K}\dddot{Sb}$) $=$ 200,2 Antimonoxyd-Kali.

$KO + SbO^3 + 2\overline{T} + 2HO$ ($\dot{K}\dddot{Sb}\overline{T}^2 + 2Aq$) $=$ 368,2 weinſteinſaures Antimonoxyd-Kali.

$KO + \overline{T}$ ($\dot{K}\overline{T}$) $=$ 122,2 neutrales weinſteinſaures Kali.

$KO + \overline{T} + H^4NO + \overline{T}$ ($\dot{K}\overline{T} + \dot{N}H^4\overline{T}$) $=$ 223,2 weinſteinſaures Ammoniak-Kali.

$KO + \overline{T} + NaO + \overline{T} + 10Aq$ ($\dot{K}\overline{T} + \dot{Na}\overline{T} + 10Aq$) $=$ 318,5 weinſteinſaures Natron-Kali.

$KO + 2\bar{T} + HO$ ($\dot{K}\bar{T}^2\dot{H}$) = 206,2 ſaures weinſtein- ſaures Kali.

$KOCl$ = 82,6 Chlorkali.

$3KS + (KO + SO^3)$ ($3KS + \dot{K}\dddot{S}$) = 252,6 officinelles Schwefelkalium.

L.

Li = 7,5 Lithium.

LiO ($\dot{L}i$) = 15,5 Lithion.

M.

$\bar{M}$ = 57 Aepfelſäure.'
Mg = 12 Magneſium.
$MgCl$ = 47,4 Chlormagneſium.

MgO ($\dot{M}g$) = 20 Magneſia.

$2MgO + CO^4$ ($\dot{M}g\ddot{C}^2$) = 64 neutrale kohlenſaure Magneſia.

$3(2MgO + CO^4) + 2(MgO + 4Aq)$ ($3Mg\ddot{C}$ + $Mg\dot{H}^4$ = 376 (188) *Magneſia alba.*

$MgO + HO$ ($\dot{M}g + Aq$) = 29 Magneſiahydrat.

$MgO + SO^3 + 7Aq$ ($\dot{M}g\dddot{S}\dot{H}^7$) = 123 ſchwefelſaure Magneſia.

$MgO + 3SiO$ ($\dot{M}g\dot{S}i^3$) = 66,2 kieſelſaure Magneſia.
MgS = 28 Schwefelmagneſium.
Mn = 28 Mangan.

MnO ($\dot{M}n$) = 36 baſiſches Manganoxyd.

$MnO + SO^3$ ($\dot{M}n\dddot{S}$) = 76 ſchwefelſaures Manganoxydul.

$MnO^{1\frac{1}{2}}$ ($\ddot{\dot{M}}n$) = 40 (80) Manganhyperoxydul.

MnO^2 ($\ddot{Mn}$) = 44 Manganhyperoxyd.

$MnO^{2\frac{1}{2}}$ ($\overset{\therefore}{Mn}$) = 48 (96) Manganſäure.

MnS = 44 Schwefelmangan.

N.

N (A) = 14 Stickſtoff.

NO ($\dot{N}$) = 22 Stickſtoffoxydul.

NO^2 ($\ddot{N}$) = 30 Stickſtoffoxyd.

NO^3 ($\dddot{N}$) = 38 ſalpetrige Säure.

NO^5 ($\overset{\therefore}{N}$) = 54 Salpeterſäure.

2 NO^5 + 3 HO ($\overset{\therefore}{N}$ + 3 Aq) = 135 concentrirteſte Salpeterſäure.

NO^5 + NO^3 (NO^4) = 92 (46) gelbe Salpeterſäure.

Na = 23,3 Natrium.

NaCl = 58,7 Chlornatrium.

NaO ($\dot{Na}$) = 31,3 Natron.

NaO + $\overline{A}$ + 6 Aq ($\dot{Na}\overline{A}\dot{H}^6$) = 136,3 eſſigſaures Natron.

NaO + BO^6 + 10 Aq ($\dot{Na}\overset{\vdots\vdots}{B}\dot{H}^{10}$) = 189,3 borſaures Natron.

4 NaO + CO^2Cl^2 ($\dot{Na}^2\dot{C}Cl$) = 224 (112) phosgenſaures Natron.

NaO + CO^4 + Aq. oder $NaCHO^6$ ($\dot{Na}\ddot{C}^2\dot{H}$) = 84,3 neutrales kohlenſaures Natron.

(NaO + CO^4 + HO) + 2 $\overline{T}$ + 6 $C^3H^6O^6$ = 774,3 *Döbereiners* Champagnerpulver.

2 NaO + CO^4 + 5 Aq ($\dot{Na}^2\ddot{C}^2\dot{H}^5$) = 151,6 (75,8) zerfallnes halbkohlenſaures Natron.

$2 NaO + CO^4 + 20 Aq$ ($\dot{Na}\ddot{C}\dot{H}^{10}$) = 286,6 (143,3) krystallisirtes halbkohlensaures Natron.

$NaO + H^4NO + PO^5$ ($\dot{Na}H^4\dot{N}\overset{::.}{P}$) = 128,7 phosphorsaures Natron-Ammoniak.

$NaO + HO$ ($\dot{Na} + Aq$) = 40,3 Natronhydrat.

$NaO + KO + CO^4$ ($\dot{Na}\dot{K}\ddot{C}^2$) = 122,5 kohlensäuerliches Natron-Kali.

$NaO + NO^5$ ($\dot{Na}\overset{::.}{N}$) = 85,3 salpetersaures Natron.

$2 NaO + PO^5$ ($\dot{Na}^2\overset{::.}{P}$) = 134 (67) wasserleeres phosphorsaures Natron.

$2 NaO + PO^5 + 24$ (25) Aq ($\dot{Na}^2\overset{::.}{P}\dot{H}^{24(25)}$) = 350 (175) oder 359 (179,5) krystallisirtes phosphorsaures Natron.

$NaO + SO^3$ oder $NaSO^4$ ($\dot{Na}\overset{...}{S}$) = 71,3 wasserleeres schwefelsaures Natron.

$NaO + SO^3 + 10 Aq$ ($\dot{Na}\overset{...}{S}\dot{H}^{10}$) = 161,3 krystallisirtes schwefelsaures Natron.

$2 (NaO + SO^3 + 10 Aq) + (NaO + CO^4 + Aq)$ = 406,9 abführendes Salz.

$NaOCl$ = 66,7 Chlornatron.

$2 NaS + SbS^5 + 8 Aq$ = 379,6 (189,8) antimonschwefeliges Schwefelnatrium.

O.

O = 8 Sauerstoff.

$\bar{O}$ ($\ddot{C}$) = 36 Oxalsäure.

P.

P = 15,7 Phosphor.

PO ($\dot{P}$) = 23,7 unterphosphorige Säure.

$PO^{1\frac{1}{2}}$ ($\dddot{P}$) = 27,7 (55,4) phosphorige Säure.

$PO^{2\frac{1}{2}}$ ($\overset{::}{P}$) = 35,7 (71,4) Phosphorſäure.

Pb = 103,5 Blei.

PbCl = 138,9 Chlorblei.

PbO ($\dot{P}b$) = 111,5 Bleioxyd.

PbO + $\overline{A}$ + 3Aq ($\dot{P}b\overline{A}\dot{H}^3$) = 189,5 eſſigſaures Bleioxyd.

3PbO + $\overline{A}$ ($\dot{P}b^3\overline{A}$) = 385,5 baſiſch eſſigſaures Bleioxyd.

6PbO + $\overline{A}$ + 3Aq ($\dot{P}b^6\overline{A}\dot{H}^3$) = 747 überbaſiſch eſſigſaures Bleioxyd.

2PbO + CO^4 ($\dot{P}b\ddot{C}$) = 267 (133,5) kohlenſaures Bleioxyd.

4PbO + CO^4 ($\dot{P}b^2\ddot{C}$) = 490 (245) halbkohlenſaures Bleioxyd.

PbO + NO^5 ($\dot{P}b\overset{::}{N}$) = 165,5 ſalpeterſaures Bleioxyd.

PbO + $PO^{2\frac{1}{2}}$ ($\dot{P}b\overset{::}{P}$) = 147,2 (294,4) phosphorſaures Bleioxyd.

$PbO^{1\frac{1}{2}}$ ($\dddot{P}b$) = 115,5 (231) Bleihyperoxydul.

PbO^2 ($\ddot{P}b$) = 119,5 Bleihyperoxyd.

Pt = 96 Platin.

PtCl = 131,4 Platinchlorür.

$PtCl^2$ = 166,8 Platinchlorid.

$PtCl^2$ + H^4NCl = 220,2 Ammoniumplatinchlorid.

$PtCl^2$ + KCl = 241,4 Kaliumplatinchlorid.

$PtCl^2$ + NaCl = 225,5 Natriumplatinchlorid.

PtO^2 = 112 Platinoxyd.

PtS^2 = 128 Schwefelplatin.

S.

S = 16 Schwefel.
$\overline{S}$ = 50 Bernſteinſäure.

SO ($\dot{S}$) = 24 unterſchwefelige Säure.

SO^2 ($\ddot{S}$) = 32 ſchwefelige Säure.

SO^3 ($\dddot{S}$) = 40 Schwefelſäure.

$SO^3 + HO$ ($\dddot{S}\dot{\bar{H}}$) = 49 Schwefelſäurehydrat.

$SO^{2\frac{1}{2}}$ oder S^2O^5 ($\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}}$) = 36 (72) Unterſchwefelſäure.
Sb = 64,5 Antimon.

$SbCl^{1\frac{1}{2}}$ ($\bar{S}bCl^3$) = 117,6 (235,2) Antimonchlorid.

$SbCl^{1\frac{1}{2}} + 6\,SbO^{1\frac{1}{2}}$ ($\bar{S}b\,Cl^3 + 6\,\dddot{\bar{S}b}$) = 576,6 (1153,2) Algarothpulver.

$SbO^{1\frac{1}{2}}$ ($\dddot{\bar{S}b}$) = 76,5 (153) Antimonoxyd.

SbO^2 ($\ddot{Sb}$) = 80,5 antimonige Säure.

$SbO^{2\frac{1}{2}}$ ($\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}b}$) = 84,5 (169) Antimonſäure.

$SbS^{1\frac{1}{2}}$ ($\bar{S}bS^3$) = 88,5 (177) erſtes Schwefelantimon.
SbS^2 = 96,5 zweites Schwefelantimon.

$SbS^{2\frac{1}{2}}$ ($\bar{S}bS^5$) = 104,5 (209) drittes Schwefelantimon.
Si = 7,4 Silicium.

SiO ($\dot{Si}$) = 15,4 Kieſelſäure.
Sn = 59 Zinn.
$SnCl$ = 94,4 Chlorzinn.
$SnCl + H^4NCl$ = 147,8 Zinnſalmiak.

SnO ($\dot{Sn}$) = 67 Zinnoxydul.

SnO^2 ($\ddot{Sn}$) = 75 Zinnoxyd.

SnS = 75 Einfach-Schwefelzinn.
SnS^2 = 91 Doppel-Schwefelzinn.
Sr = 44,5 Strontium.
SrO = 52,5 Strontia.

T.

$\bar{\bar{T}}$ = 75 (nach *Berzelius* = 133) Weinſteinſäure.

Z.

Zn = 32,25 Zink.

ZnO ($\dot{Zn}$) = 40,25 Zinkoxyd.

ZnO + $\overline{A}$ ($\dot{Zn}\overline{A}$) = 91,25 eſſigſaures Zinkoxyd.

4ZnO + CO^4 ($\dot{Zn}^2\ddot{C}$) = 205 (102,5) einviertel-kohlenſaures Zinkoxyd.

3 (4 ZnO + CO^4) + 4 (ZnO + 3 Aq) ($3\dot{Zn}^2\ddot{C}$ + $2\dot{Zn}\dot{H}^3$) = 884 (442) officinelles kohlenſaures Zinkoxyd.

ZnO + SO^3 ($\dot{Zn}\dddot{S}$) = 80,25 ſchwefelſaures Zinkoxyd.

ZnO + SO^3 + 7 Aq ($\dot{Zn}\dddot{S}\dot{H}^7$) = 143,25 kryſtalliſirtes ſchwefelſaures Zinkoxyd.

ZnS = 48,25 Schwefelzink.

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS.

Register.

A.

Acetas cupricus 639.
— ferricus 625.
— ferrofus 624.
— hydrargyrofus 666.
— kalicus 557.
— morphicus 692.
— natricus 692.
— plumbicus 647.
Acetum acerrimum 443.
— concentratum 448.
— deftillatum 443. 448.
— glaciale 443. 450.
— per Frigus concentratum 443.
— plumbicum 650.
— faturninum 650.
Acidum Aceti 450.
— — criftallifabile 450.
— aceticum 443.
— — concentratiffimum 450.
— acetofum 444.
— anthrazoticum 267.
— arfenicicum 173.
— arfenicofum 173.
— azoticum 100.
— benzoicum 476.
— boracicum 134.
— boricum 134.
— borufficum 268.
— carbonicum 108.
— — gafiforme 110.
— — liquidum 110.
— carbonofum 432.
— citricum 460.
— cyanicum 267.
— cyanofum 264.
— ferro-cyanicum 289.
— ferro-hydrocyanicum 289.
Acidum formicicum 436.
— gallicum 483.
— hydriodicum 248.
— — liquidum 248.
— hydrobromicum 247.
— hydrochloricum 239.
— hydrocyanicum 268.
— — purum 270.
— hydrofulphuricum 251.
— hydrothionicum 251.
— — gafiforme 252.
— — liquidum 253.
— — fulphuratum 257.
— hydrothiofum 257.
— hypo-carbonicum 432.
— hypo-phosphoricum 127.
— hypo-fulphuricum 117.
— hypo-fulphurofum 117.
— kinicum 486.
— malicum 457.
— mellilitícum 436.
— muriaticum 239.
— — inodorum 244.
— muriatofum 239.
— nitricum 100.
— nitrofo-nitricum 106.
— nitroxanthicum 267.
— Offium 125.
— oxalicum 432.
— papavericum 488.
— pecticum 489.
— Phosphori perfectum 125.
— phosphoricum 125.

Acidum phosphoricum ex offibus 131.
— — purum liquidum 127.
— pyrolignofum 455.
— — rectificatum 455.
— pyrotartaricum 475.
— Sacchari 432.
— fepticum 100.
— fidero-cyanicum 289.
— filicicum 136.
— forbicum 457.
— ftibicum 170.
— ftibiofum 170.
— fuccinicum 439.
— fulfocyanicum 284.
— fulphuricum 118.
— — dilutum 124.
— — purum 122.
— — rectificatum 122.
— fulphurofum 116.
— tannicum 483.
— tartaricum 463.
— vino-fulphuricum 229.
— Vitrioli 118.
— zooticum 268.
Aepfel-Naphtha 711.
— Säure 457.
— — brenzliche 459.
Aequivalent, chemifches 2.
Aër atmofphäricus 96.
Aes 55.
— uftum 394.
Aether 203.
— ameifenfaurer 706.
— äpfelfaurer 711.
— benzoefaurer 711.
— citronenfaurer 711.
— Froben's 203.
— kohlenfaurer 705.
— oxalfaurer 706.
— phosphorhaltiger 214.
— falpeterfaurer 698. 705.
— falpetrigfaurer 698.
— fchwefelfaurer 705.
— Weingeift 231.
— — eifenhaltiger 233.
— weinfteinfaurer 711.
Aether 203.
— aceticus 707.
— formicicus 706.
— Frobenii 203.
Aether hydriodicus 309.
— hydrobromicus 308.
— hydrochloricus 303.
— jodatus 213.
— nitricus 698.
— nitrofus 698.
— phosphoratus 214.
— fulphuricus 203.
— Vitrioli 203.
Aethiops antimonialis 423.
— martialis 156.
— mercurialis 419.
— mineralis 419.
— — per fufionem 420.
— vegetabilis 262.
Aetz-Alkali 137.
— Ammoniak 190.
— — Flüffigkeit 190.
— Baryt 147.
— Kali 137.
— — Flüffigkeit 138.
— — Lauge 138.
— Kalk 150.
— Lauge 138.
— Natron 145.
— — Flüffigkeit 145.
— Stein 138. 143.
Alaun 617.
— Erde 155.
— — effigfaure 619.
— — Metall 43.
— — Pflafter 657.
— — falpeterfaure 619.
— — falzfaure 328.
— — fchwefelfaure 616.
— — Seife 657.
— — weinfteinfaure 619.
— gebrannter 618.
— Mehl 617.
— römifcher 617.
Alcaligène 15.
Alcali borufficum 292.
— fluor 190.
— minerale aëratum 576.
— — caufticum 145.
— — phosphoratum 587.
— phlogisticatum 292.
— vegetabile aëratum 536.
— — caufticum 137.
— volatile ficcum 679.
— zooticum 292.
Alcaloida 238.
Alcohol 214.
— abfolutus 221.
— fulphurico-acidus 230.

Alembrothſalz 352, 361.
Algarothpulver 339.
Alkali, flüchtiges 190.
— — trocknes 679.
Alkaloide 238.
Alkohol 214.
— abſoluter 221.
— geſchwefelter 429.
— Säure 443.
— ſalpeterſaurer 698.
Alkoholate 232.
Alumen 617.
— romanum 617
— uſtum 618.
Alumina 155.
— muriatica 328
— ſulphurica 616.
Aluminit 617.
Aluminium 43.
— Oxyd 155.
Alumium 43.
Ameiſen-Aether 439. 706.
— Säure 436.
— Spiritus 439
— — ätheriſcher 706.
Ammonia 190.
Ammonia pura liquida 190.
Ammoniacum 190.
— hydrocianicum 286.
— hydrothioricum 427.
— muriaticum 357.
Ammoniak 190.
— Alaunerde, ſchwefelſaure 617.
— ameiſenſaures 439, 688.
— bernſteinſaures 687.
— blauſaures 286.
— cyanigſaures 686.
— eſſigſaures 689
— — flüſſiges 689.
— Flüſſigkeit, brenzlich-ölige 685.
— — geſchwefelte 427.
— — kohlenſaure 684.
— — — brenzlich-ölige 685.
— — weinige 231.
— gallertſaures 692.
— goldſaures 686.
— halbkohlenſaures 686.
— Hydroid 199.
Ammoniak, hydrothionſaures 427.
— Kali, weinſteinſaures 565
— kohlenſaures 679.
— — brenzlich-öliges 679. 681.
— — neutrales 686.
— Kupfer, ſchwefelſaures 637.
— Metall 199.
— Natron, phosphorſaures 589.
— olein-margarinſaures 691.
— oxalſaures, neutrales 689.
— — waſſerleeres 689.
— phosphorſaures 686.
— pyroſalpeterſaures 679.
— ſalpeterſaures 678.
— ſalzſaures 357.
— — eiſenhaltiges 361.
— ſchwefelſaures 686.
— ſchwefeligſaures, waſſerfreies 689.
— Seife 691.
— — ſaure 692.
— wäſſeriges 190.
— Weinſtein 565.
Ammonium 190, 199.
— Eiſenchlorid 361.
— Platinchlorid 357, 361.
— Queckſilberchlorid 361.
— — baſiſches 363.
Ammonium 199.
— aceticum 689.
— boruſſicum 286.
— carbonicum 679.
— — pyrooleoſum 679.
— muriaticum 357.
— — depuratum 360.
— — ferruginoſum 361.
— — martiatum 361.
— nitricum 687.

Ammonium ſuccinicum 687.
Antalogen 27.
Antheil, chemiſcher 2.
Anthrazothionſäure 284.
Antimon 58.
— Chlorid 335.
— — baſiſches 339.
— Crocus 416.
— Kalk 167.
— Oxyd 167.
— — Kali, weinſteinſaures 335.
— — ſalzſaures 335.
— Oxyde 167
— Oxydul 167.
— Säure 170.
— Sauerſtoffſalze 634.
— Superchlorid 340.
— Superchlorür 340.
— Weinſtein 569.
Antimonige Säure 170.
Antimonialſeife 600.
Antimonii Butyrum 335.
— Calx 170.
— Cinis 397.
— Crocus 167, 416.
— Flores argentei 60, 167.
— Hepar 417.
— Nix 60. 167.
— Oleum 335.
— Regulus 58.
— — martialis 59.
— Vitrum 167.
Antimonium 58.
— crudum 396.
— diaphoreticum 170.
— — ablutum 171.
— — non ablutum 171.
— muriaticum 335.
— oxydulatum 167.
— ſulphuratum 395.
Aqua 78.
— aërata 110.
— Aëris fixi 110.
— Ammoniae 190.
— Barytae 149.
— benedicta Rulandi 574.
— Calcariae 152.
— Calcis 152.
— carbonata 110.
— carbonica 110.
— destillata 84.
— fortis 100.
Aqua fortis duplex 102.
— — ſimplex 102.
— hepatica 253.
— hydroſulphurata 253.
— — acidula 253.
— hydrothionica 253.
— oxymuriatica 23.
— phagedaenica 352.
— plumbica 652.
— Rabeliana 230.
— Rabelii 230.
— regia 354.
— ſaturnina 652.
— vegeto - mineralis Goulardi 652.
— Vitae 214.
Aquila alba 341.
Arac 218.
Arbor Saturni 634.
Arcanum duplicatum 548.
— Tartari 557.
Argentum 69.
— foliatum 72.
— nitricum 671.
— — fuſum 671.
— oxydatum 184.
— ſulphuricum 675.
— vivum 66.
Arſenicum 63.
Arſenige Säure 173.
Arſenik 63.
— Blumen 174.
— Butter 340.
— Chlorid 340.
— Säure 173.
— Solution, Fowler's 554.
— weiſser 173.
Aſarin 526.
Aſchblei 61.
Atomengewicht 2.
Atramentum 624.
Atropin 526.
Augenſtein 634.
Aurata 186.
Auripigmentum 418.
Aurum 73.
— fulminans 686.
— moſaicum 394.
— muriaticum 352, 356.
— — natronatum 355.
— muſivum 394.
— oxydatum 185.
— potabile 354.

Aurum potabile Stahlii 424.
Azote 15.
Azotide 258.
Azotum. 15.

B.

Balſamum Sulphuris ſimplex 429.
Baria 147.
— eſſigſaure 605.
— kohlenſaure 603.
— ſalpeterſaure 602.
— ſchwefelſaure 604.
Baria 147.
— carbonica 603.
Barilla 576.
Barium 41.
— Oxyd 147.
Baryt 147.
— Erde 147.
— Hydrat 149.
— kohlenſaurer 603.
— Metall 41.
— Salpeter 602.
— ſalpeterſaurer 602.
— ſalzſaurer 319.
— ſchwefelſaurer 604.
— Waſſer 148.
Baryta 147.
— acetica 605.
— carbonica 603.
— muriatica 319.
— nitrica 602.
— pura liquida 149.
— ſulphurica 604.
Barytum cauſticum 147.
Baryum 41.
— Hyperoxyd 150.
Baſes vegetabiles alcalinae 238.
Beinkohle, gereinigte 260.
Benzoe-Blumen 476.
— Naphtha 711.
— Säure 476.
Bergblau 635.
Berlinerblau 295.
— Säure 268.
Bernſtein-Campher, Vogel's 440.
— Oel 441.
— Säure 439.
— Salz 439.
Beſtuſcheff's Nerventinktur 338.
Bezoardicum minerale 170.
Bibrometum Hydrargyri 376.
Bicarbonas kalicus 541.
— natricus 579.
Bichloretum Cupri 334.
— Hydrargyri 348.
— Hydrogenii percarbonati 300.
— Stanni 334.
Bijodetum Hydrargyri 373.
— Kalii 372.
Bioxalas kalicus 554.
Biſulphas kalicus 550.
Biſulphuretum Ammonii 425.
Bismuthi Cinis 62.
— Flores 62.
Bismuthum 61.
Bitartras kalicus 560.
— nitricum 642.
— — praecipitatum 642.
— oxydatum 173.
Bittererde 153.
— kohlenſaure 609.
— ſalzſaure 327.
— ſchwefelſaure 613
— Salz 613.
— — Erde 609.
Bitterwaſſer, Saidſchützer künſtliches 616.
Blanc d'Espagne 642.
Blattſilber 72.
Blau-Säure 268.
— Salzzeuger 290.
— Stoff 262.
— — Waſſerſtoffſäure 268.
Blei 65.
— Aſche 66. 175.
— Baum 634.
— Chlorid 341.
— Eſſig 650.
— Extrakt 650.
— Geiſt 443.
— Glättpflaſter, einfaches 653.
— Glas 175.
— Hyperoxyd 177.
— Hyperoxydul 176.
— Kalk 175.
— Oxyd 175.
— — braunes oder flohfarbnes 177.
— — eſſigſaures 647.
— — — baſiſches 650.

Blei - Oxyd, essigsaures gereinigtes 648.
— — — neutrales 647.
— — — überbasisches 652.
— — halbkohlensaures 646.
— — halbsalpetrigsaures 702.
— — kohlensaures 645.
— — — reines 646.
— — olein - und margarinsaures 652.
— — — — basisches 653.
— — — — neutrales 653.
— — phosphorsaures 647.
— — rothes 176.
— — salpetersaures 644.
— — schwefelsaures 646.
— Oxyde 174.
— Pflaster 652.
— Salpeter 644.
— Salze, pflanzensaure 652.
— salzsaures 341.
— Seife 652.
— Weiss 645.
— — holländisches 646.
— — Pflaster 653.
— — venetianisches 646.
— Zucker 647.
Bleich - Säure 20.
— Salze 365.
— Wasser 23.
Blockzinn 54.
Blut - Kohle 258.
— Laugensalz 292.
— Säure, Winterl's 284.
— Salzzeuger 290.
Bor 38.
— Säure 134.
Boras natricus 590.
Borax 590.
Borax raffinata 590.
— usta 591.
— veneta 590.
Borax 590.
— gebrannter 591.
— Glas 591.
— raffinirter 590.
— Säure 134.
— venetianischer 590.
— Weinstein 591.
Boronsäure 134.
Brand - Harz 455.
— Moder 455.
— Oel 455.
Brandtwein 214.
Braunroth 623.
Braunstein 162.
— König 47.
— Metall 47.
Brechweinstein 569.
Brom 25.
— Aether 303.
— Cyan 283.
— Jod 314.
— Kalium 375.
— Metalle 375.
— Phosphor 315.
— Quecksilber 376.
— Säure 115.
— Schwefel 315.
— Wasserstoff 247.
— — Aether 308.
— — Naphta 308.
— — Säure 247.
Brometum Hydrargyri 376.
— Kalii 375.
Bromin 25.
Bromium 25.
Bruceum 506.
Brucin 506.
Brucinum 506.
Brunnen - Geist 108.
— Wasser 79.
Buttersäure 499.
Butyrum Antimonii 335.

C.

Cacaoseife 597.
Cadmia fossilis 51.
Cadmium 51.
— oxydatum 166.
Caffein 524.
Calcaria 150.
Calcaria carbonica 605.
— hydrata 152
— muriatica 325.
— sulphurata 388.
— sulphurato - stibiata 415.
Calcarium causticum 150.

Calcia 150.
— carbonica 605.
— citrica cruda 609.
— phosphorica 608.
— ſulphurica 607.
Calcium 42.
— Oxyd 150.
Calomelas 341.
Calx Antimonii 170.
— extincta 152.
— Lunae 184.
— Marcaſitae 173.
— muriatica 325.
— pura 150.
— uſta 150.
— viva 150.
Caput mortuum Vitrioli 120, 623.
Carbo animalis 258.
— — praeparatus 259.
— Spongiae 261.
Carbon 18.
Carbonas baryticus 603.
— calcicus 605.
— ferroſus 620.
— kalicus 536.
— magneſicus 610.
— plumbicus 645.
— zincicus 630.
Carbone 18.
Carboneum 18.
Carbonide 258.
Carbonium 18.
Carburetum Hydrogenii 202.
Cartheuſerpulver 397.
Caſſius's Goldpurpur 355.
Caſſlergelb 341.
Catechutinktur 486.
Cauterium potentiale 138.
— — Sutorii 140.
Ceratum Saturni 652.
Cereoli plumbici ſ. ſaturnini ſ. mitigantes 652.
Cerin 496.
Ceruſſa 645.
— in lamellis 646.
Chamaeleon minerale 553.
Champagnerpulver, Doebereiner's 583.
Chelidonin 526.
Chinaſäure 486.
Chinin 513.
— ſchwefelſaures 694.
— — ſaures 696.
Chinium 513.
— ſulphuricum 694.
Chlor 20.
Chlor Aether 300.
— — Weingeiſt 302.
— Alumium 328.
— Ammonium 357.
— Arſenik 340.
— Baryum 319.
— Blei 341.
— Brom 314.
— Calcium 325.
— — dreifach baſiſches 327.
— Cyan 283.
— Eiſen, anderthalb 330.
— — einfach 328.
— — in Minimum 328.
— Gas 20.
— Gold 352.
— Jod 314.
— Kadmium 334.
— Kali 365.
— — Flüſſigkeit 366.
— Kalium 315.
— Kalk 363.
— Kohlen-Oxydſalze 299.
— — Waſſerſtoff 299.
— Kupfer 334.
— Magneſium 327.
— Magnium 327.
— Mangan 334.
— Metalle 315.
— Metalloxyde 365.
— Natrium 317.
— Natron 365.
— — Lauge 366.
— Phosphor 315.
— Platin 357.
— Säure 115.
— Schwefel 315.
— Silber 341.
— Stickſtoff 198.
— Waſſer 23.
— Waſſerſtoff-Aether 203.
— — Säure 239.
— wäſſeriges 23.
— Wismuth 340.
— Zink 334.
— Zinn 334.
Chloras kalicus 544.
Chloretum Alumii 328.
— Ammonii 357.
— — cum Sesquichloreto Ferri 361.
— Auri 352.
— — cum Chloreto Natrii 355.
— Barii 319.

Chloretum Calcii 325.
— Ferri 328.
— Hydrargyri 341.
— Hydrogenii percarbonati 300.
— Kalii 315.
— Magnesii 327.
— Natrii 317.
— Stibii 335.
Chlorige Säure 547.
Chlorine 20.
Chrysocolla 590.
Cicutin 526.
Cinchonin 513.
— schwefelsaures 697.
Cinchonium 513.
— sulphuricum 697.
Cinis Antimonii 397.
— Plumbi 66, 175.
— Stanni 54.
Cinnabaris 419.
— Antimonii 338.
— factitia praeparata 420.
Citronen-Naphtha 711.
— Säure 460.
— — brenzliche 462.
Cobaltum crystallisatum 63.
Coffeum 524.
Coignac 218.
Colcothar 120.
— Vitrioli 623.
Colophonium Succini 440.
Conchae praeparatae 607.
Coniin 526.
Cornin 526.
Cornu Cervi ustum album praeparatum 608.
Corpus pro Balsamo Sulphuris 429.
Corydalin 526.
Cremor Calcis 606.
— Tartari 560.
— — solubilis 591.
Crocus Antimonii 167, 416.
— Martis 159.
— — adstringens 159.
— Metallorum 416.
Crystalli Tartari 560.
Cuprum 55.
— aceticum 639.
— aluminatum 634.
— ammoniacale 637.
— carbonicum 635.
— nitricum oxydatum 634.
— oxydatum 166.
— oxydulatum 166.
— sulphurico - ammoniatum 637.
— sulphuricum 635.
— ustum 394.
Cyan 262.
— Ammonium 286.
— Eisenkalium 292.
— Metalle 289.
— Quecksilber 287.
— Säure 267.
— Wasserstoff - Aether 280.
— — Säure 268.
Cyanetum Hydrargyri 287.
Cyanige Säure 264.
Cyanogen 262.
Cyanogenium 262.
Cyanureto - cyanetum Ferri 295.
Cyanuretum Ammonii 286.
— Ferri et Kalii 292.
Cyprium 55.

D.

Daturin 526.
Delphinsäure 499.
Diachylonpflaster, einfaches 653.
Diamantsäure 108.
Diana 69.
Digestivsalz 315.
Digitalin 526.
Dinte 624.
— unauslöschbare 675.
Doppel - Fulminate 266.
— Salz 548.
— Salze 530.
— — mit einer Base 530.
— — — — Säure 530.
Draco mitigatus 341.

E.

Ebſomer Salz 613.
Ebur uſtum nigrum 258.
Eiseſſig 443, 450.
Eiſen 44.
— Alaun 625.
— antimonhaltiges 59.
— Beitze, eſſigſaure 627.
— Blauſäure 289.
— — rothe 292.
— blauſaures 295.
— Blumen 330.
— Chlorid 330.
— Chlorür 323.
— Chyazikſäure, Porret's 289.
— Cyan 289, 290.
— — Eiſen 295.
— — Kalium 292.
— — — rothes 294.
— Cyanide 290.
— Cyanürcyanid 295.
— Extrakt 627.
— Jodür 373.
— Kali, blauſaures 292.
— Kalch, ſchwarzer 156.
— Kugeln 568.
— Mohr 156.
— — Lemery's 158.
— Oxyd 159.
— — äpfelſaures 627.
— — eiſenblauſaures 295.
— — eſſigſaures 625.
— — Kali, weinſteinſaures 567.
— — kohlenſaures 160.
— — ſalzſaures 330.
— — ſchwefelſaures 625.
— Oxydul 156.
— — blauſaures, Gmelin's dreifach 289.
— — Bucholz'ſches 157.
— — eſſigſaures 624.
— — Jaquin's 158.
— — kohlenſaures 620.
— — ſalzſaures 328.
— — ſchwefelſaures 622.
— Pflaſter 657.
— Roſt 46.
— Safran 159.
— — Zwölfer's 160.
— — adſtringirender 159.
— Salmiak 361.
— ſalzſaures 328.
Eiſen - Seife 657.
— Spath 620.
— Sublimat 330.
— Tinktur, Stahl's alkaliſche 162.
— — Klaprothiſche 627.
— Vitriol 622.
— Wäſſer 80.
— Weinſtein 567.
Elain 496.
Elixir acidum Dippelii 230.
— — Halleri 230.
Emetin 520.
Emetina 520.
Eméline colorée 521.
Emetium (Emetinum) 520.
Emplaſtrum album 653.
— Ceruſſae 653.
— Diachylon ſimplex 653.
— Lythargyri ſimplex 653.
— plumbicum 653.
Engliſches Pulver 339.
— Roth 120.
Erde, muriatiſche 610.
Eſſig - Aether 707.
— — Weingeiſt 711.
— Alkohol 443.
— concentrirter 448
— deſtillirter 443, 448.
— Geiſt 443.
— — brenzlicher 454.
— — verſüſster 711.
— gemeiner 444.
— Naphtha 707.
— roher 444.
— Salmiak 691.
— Säure 443.
— — concentrirteſte 450.
— ſtärkſter 443.
— Weſtendorf'ſcher 443.
Eſſige Säure 444.
Expanſivkraſt des Waſſerdampfes 85.
Euchloringas, Davy's 547.
Eudiometer 100.
Eupatorin 526.
Extractum Ferri cydoniatum et pomatum 627.
— Ipecacuanhae 521.
— Saturni 650.

F.

Ferri Flores 331.
— Sublimatum 331.
Ferrum 44.
— aceticum oxydatum 625.
— — oxydulatum 624.
— carbonicum oxydulatum 620.
— hydrocyanicum 295.
— malicum oxydatum 627.
— muriaticum 328.
— — oxydatum 330.
— — oxydulatum 328.
— oxydatum fuscum 159.
— oxydulatum ad normam Pharmacopoeae borussicae 158.
— — nigrum 156.
— sulphuricum oxydatum 625.
— — oxydulatum 622.
Fett-Aether 711.
— Säure 496.
— Säuren, ätherische 499.
Feuerluft 6.
Filius Majae 341.
Fliegengift 63.
Flores Antimonii 60, 167.
— Benzoes 476.
— Bismuthi 62.
— Ferri 331.
— Salis Ammoniaci 360.
— — — martiales 361.
— Sulphuris 31.
— — loti 31.
— Zinci 163.
Flüssigkeit, Cadets rauchende oder stinkende 641.
— Hoffmanns mineralische schmerzstillende 232.
Fluss, Beaum'scher schneller 535.
— schwarzer 535.
— wässriger 88.
— Wasser 79.
Franzbrandtwein 218.
Frischeisen 45.
Frischen 45.
Fruchtbrandtwein 218.
Fucin 27.
Fulminate 266.

G.

Gaarkupfer 56.
Galitzenstein, weisser 630.
Galläpfelsäure 483.
Gallertsäure 489.
Gallus-Säure 483.
— Tinktur 486.
Galmey, künstlicher 630.
Gas, atmosphärisches 96.
— kohlensaures 108.
— kohlenstoffsaures 108.
— ölbildendes 202.
— oxygenirtes salzsaures 20.
— wildes 108.
— zündendes 20.
Gas atmosphaericum 96.
— azote 15.
— carbonicum 108.
— hydrogène 11.
— hydrogenium 11.
— oxygène 6.
— oxygenium 6.
— ventosum 96.
Geist, Libav's rauchender 334.
— wilder 108.
Geister, wohlriechende 234.
Gerbe-Säure 483.
— — eisenblaufällende 486.
— — eisengrünfällende 486.
— Stoff 483.
Gerinnselsäure 489.
Gesundbrunnen 80.
Getreidebrandtwein 218.
Gift-Mehl 174.
— Metall 63.
Gilla Paracelsi 630.
Glätte 175.
Globuli martiales 568.
— Tartari ferruginosi 568.
— — martiales 568.
Glaubersalz 583.
Glycerin 496, 499.
— margarinsaures 496.

Glycerin, oleinſaures 496.
— ſtearinſaures 496.
Gold 73.
— Chlorid 352.
— — ſaures 354.
— Chlorür 354.
— Glätte 175.
— Leim 590.
— Oxyd 185.
— — Natron, ſalzſaures 355.
— Purpur, Caſſius's 355.
— Salz 352.
— — Figuier's 355.
— — philoſophiſches 550.
— ſalzſaures 352.
— Sauerſtoffſalze 677.
— Schwefel 407.
— Tropfen, de Lamotte's 333.
Groſſulin, Guibourt's 491.
Grundlage für den Schwefelbalſam 429.
Grün, Scheele'ſches 639.
Grünſpan 56, 635, 640.
— Blumen 639.
— deſtillirter 639.
— Eſſig 443.
— kryſtalliſirter 639.
— Spiritus 640.
Guajack-Harz 492.
— — Natron 595.
— Seife 575.
Guaronin 526.
Gußeiſen 45.
Gyps 607.
— gebrannter 607.
Gypſum 607.
— ustum 607.

H.

Halogen 20.
Haloid-Aether 300.
— Campher 298.
Halometalloide 314.
Harn-Phosphor 33.
— Salz, ſchmelzbares 589.
— Stoff 265.
Harz-Aether 711.
— Alkoholat 233.
— Säuren 492.
— Seifen 492.
Harze 492.
Hausſeife 595.
Heilwäſſer 80.
Hepar Antimonii 417.
— Sulphuris 377, 382.
— — calcareum 388.
— — volatile 425.
Hippurſäure 482.
Hircinſäure 499.
Hirſchhorn-Geiſt 682, 685.
— Oel 683.
— Salz, flüchtiges 679, 681.
— — gereinigtes 683.
— weiſs gebranntes präparirtes 608.
Höllen-Oel 198.
— Stein 671.
Holz-Eſſig 444, 455.
— — Säure 455.
Holz-Eſſig-Säure, rectificirte 455.
— Säure 455.
Horn-Blei 341.
— Queckſilber 342.
— Silber 341.
Hüttenrauch 174.
Hydrargyrum 66.
— aceticum oxydulatum 666.
— ammoniato muriaticum 346, 352, 363.
— — nitricum oxydulatum 661.
— fulminans 671.
— hydrocyanicum 287.
— muriaticum corroſivum 348.
— — mite 341.
— — oxydulatum 341.
— nitricum oxydatum 668.
— — oxydulatum 657.
— oxydatum 178.
— — rubrum 180.
— oxydulatum 178.
— — purum 178.

Hydrargyrum phosphoricum oxydulatum 665.
— ſtibiato - ſulphuricum 423.
— ſulphuratum nigrum 419.
— ſulphuricum oxydatum 669.
Hydras kalicus 137.
Hydrate 88.
Hydratwaſſer 88.
Hydriod - Aether 309.
— Säure 248.
Hydriodinſäure 248.
Hydrobrom - Aether 308.
— Säure 247.
Hydrocarbureta 200.
Hydrochlorſäure 239.
Hydrocyanſäure 268.
Hydrogène 11.
Hydrogenium 11.
— percarbonatum 202.
— ſulphuratum 251.
Hydroide 190.
Hydrojodas kalicus 368.
Hydroſulphuretum Ammonii 427.
Hydrothionige Säure 257.
Hydrothion - Säure 251.
— — geſchwefelte 257.
— — liquide 253.
— Schwefelammonium 427.
— Waſſer 253.
— — ſäuerliches 253.
Hyoscyamin 526.
Hyperoxyd 10.

I.

Jalappenharz 492.
— Natron 595.
— Seiſe 600.
Javelliſche Lauge 365.
Jod 27.
— Aether 303.
— Ammonium 374.
— Cyan 283.
— Eiſen 373.
— — anderthalb 373.
— Kalium 368.
— — doppelt 372.
— Metalle 368.
— Phosphor 315.
— Queckſilber 373.
Jod - Säure 115.
— Tinktur 228.
— Waſſerſtoff - Aether 309.
— — Naphta 309.
— — Säure 248.
Jode 27.
Jodetum Ammonii 374.
Jodetum Ferri 373.
— Hydrargyri 373.
— Kalii 368.
Jodine 27.
Jodium 27.
Jungfernmilch 482.
Jupiter 53.

K.

Kadmium 51.
— Oxyd 166.
— — kohlenſaures 634.
— ſalzſaures 334.
— Sauerſtoffſalze 634.
Kali 137.
— äpfelſaures, neutrales 574.
— — ſaures 574.
— ätzendes geſchmolznes 143.
— Alaunerde, ſchwefelſaure 617.
Kali, ameiſenſaures 574.
— antimonigſaures, ſaures 554.
— antimonſaures, ſaures 554.
— arſenigſaures 554.
— benzoeſaures 574.
— bernſteinſaures 574.
— blauſaures 292.
— borſaures 551.
— bromwaſſerſtoffſaures 375.
— chinaſaures 574.

Kali chlorſaures 544.
— citronenſaures 574.
— cyanigſaures 554.
— eiſenblauſaures 292.
— eſſigſaures 557.
— gallertſaures 491, 575.
— gallusſaures 574.
— gerbeſaures 574.
— Glas 551.
— guajakſaures 575.
— Hydrat 137.
— hydriodſaures 368.
— hydrochlorſaures 315.
— jodſaures 548.
— jodwaſſerſtoſſſaures 368.
— kieſelſaures 551.
— kleeſaures, ſaures 554.
— — zweifach 554.
— kohlenſäuerliches 536.
— kohlenſaures 536.
— — baſiſch 536.
— — doppelt 540.
— — dreiviertel 536.
— — einfach 536.
— — halb 536.
— — — reines 538.
— — neutrales 536, 540.
— — ſäuerliches 540.
— Magneſia, weinſteinſaure 616.
— manganſaures 553.
— Metall 39.
— mildes 536.
— mohnſaures 574.
— Natron, kohlenſäuerliches 579.
— ölſaures 574.
— oxydirt ſalzſaures 544.
— oxyhalogenirtes 544.
— oxychlorſaures 547.
— phlogiſtiſirtes 292.
— phosphorſaures 551.
— preuſsiſches 292.
— ſalpeterſaures 531.
— ſalzſaures 315.
— ſchwefligſaures 551.
— ſchwefelſaures 548.
— — doppelt 550.
— — neutrales 548.
— — ſaures 550.
— — zweifach 550.
— talgſaures 574.
— thonſaures 553.
Kali-Tinktur 230.
— unterphosphorigſaures 551.
— völlig mit Kohlenſäure geſättigtes 540.
— weinſaures 561.
— weinſteinſaures 560, 561.
— — neutrales 561.
— — zweifach 160.
Kali 137.
— aceticum 557.
— boruſſicum 292.
— carbonicum 540.
— — acidulum 540.
— — perfecte ſaturatum 540.
— bi-carbonicum 540.
— ſub-carbonicum 536.
— — — e ciner. clavell. 537.
— — — e Tartaro. 538.
— causticum fuſum 143.
— — ſiccum 137, 142.
— chloricum 544.
— citratum 574.
— citricum 574.
— ferruginoſo-hydrocyanicum 292.
— hydratum 137.
— hydriodicum 368.
— hydrobromicum 375.
— hydrochloricum 315.
— muriaticum 315.
— — oxygenatum 544.
— nitricum 531.
— — depuratum 532.
— oxalicum acidum 554.
— oxyhalogenatum 544.
— oxymuriaticum 544.
— phlogiſticatum 292.
— ſiliciсum 551.
— ſulphuratum 377.
— ſulphuricum 548.
— — acidum 550.
— tartaricum 561.
— — acidum 560.
— zooticum 292.
Kalium 39.
— Eiſencyanür 292.
— Jodür 368.
— Platinchlorid 357.
Kalk 150.
— äpfelſaurer 609.

Kalk - Alkali 150.
— citronenſaurer 609.
— — roher 609.
— eſſigſaurer 609.
— gebrannter 150.
— gelöſchter 152.
— Hydrat 152.
— hydrochlorſaurer 325.
— kohlenſaurer 605.
— lebendiger 150.
— Metall 42.
— Milch 152.
— milder 605.
— oxalſaurer 609.
— phosphorſaurer 608.
— Rahm 606.
— reiner 150.
— Säure 108.
— ſalzſaurer 325.
— Schwefelleber 388.
— ſchwefelſaurer 607.
— Spath, künſtlicher 606.
— Stein, gebrannter 150.
— traubenſaurer 609.
— Waſſer 152.
— weinſteinſaurer 609.
Kalomel 341.
Kelp 576.
Kermes 397.
— mineralis 397.
Kieſel - Erde 136.
— Feuchtigkeit 551.
— Säure 136.
Kininum ſulphuricum 694.
Kinotinktur 486.
Kirſchwaſſer 218.
Klaprothium 51.
Kleeſäure 432.
Kleinſilber 75.
Knall - Chlor 198.
— Gold 198, 298, 686.
— Platin, Prouſt's 198.
— Pulver 535.
— Queckſilber 671.
— — Howard's 266.
— Säure 266.
— Salzzeuger 298.
— Silber, Berthollet's 185, 198, 298.
— — Howard's 266.
Knochen - Aſche 608.
— Erde 608.
— Kohle 258.
— — gereinigte 260.
Knochen - Phosphorſäure - Hydrat 131.
— Säure 125.
— Salz flüchtiges 681.
Kochſalz 317.
— Säure 239.
König der Metalle 73.
Königs - Gelb 418.
— Waſſer 354.
Kohle 18.
— thieriſche 258.
Kohlen - Oxydgas 114.
— Säure 108.
— — gasförmige 110.
— — tropfbarflüſſige 110.
— Stickſtoff 262.
— — Säure 267.
— Stoff 18.
— — Metalle 313.
— — Säure 108.
— Waſſerſtoff 200.
— — Gas, doppelt 202.
Kohlige Säure 432.
Kornbrandtwein 218.
Kreiden - Säure 108.
Kremmſer Weiſs 646.
Kriel's narkotiſches Pulver 419.
Kryſtalliſations - Eis 88.
— Waſſer 88.
Kryſtall - Glas 552.
— Waſſer 88.
Kupfer 55.
— Chlorür 334.
— gebranntes 394.
— Geiſt 443.
— Hammerſchlag 57.
— Laſur 635.
— Oxyd 166.
— — arſenigeſſigſaures 641.
— — arſenigſaures 639.
— — eſſigſaures 639.
— — — baſiſches 640.
— — — neutrales 640.
— — kohlenſaures 635.
— — ſalpeterſaures 634.
— — ſalzſaures 334.
— — ſchwefelſaures 635.
— Oxydul 166.
— Pflaſter 657.
— Roſt 635.

Kupfer - Salpeter 634.
— Salze, basische 640.
— Seife 657.
Kupfer - Vitriol 635.
Kyan 262.
Kyanogen 262.

L.

Lac Sulphuris 386.
Lamotte's Goldtropfen 333.
Lana philosophorum 50, 163.
Lapides Cancrorum praeparati 607.
Lapis calcarius ustus 150.
— causticus 138.
— — Chirurgorum 143.
— divinus 634.
— infernalis 671.
Lauge, Javellische 365.
Laugensalz, blausaures 292.
— flüchtiges 190.
— — trocknes 679
— phlogistisirtes 292.
— preussisches 292.
Lebens - Luft 6.
— Merkur 339.
Lederkalk 150.
Libav's rauchender Geist 334.
Lichtmagnet, Cantons 388.
Limonade 463.
— schäumende weinsaure 474.
Liquere 234.
Liniment, flüchtiges 692.
Linimentum volatile 692.
Liquor Acetatis ammonici 689.
— Ammonii acetici 689.
— — carbonici 685.
— — — pyrooleosi 685.
— — caustici 190.
— — pyrooleosi 682.
— — succinici 687.
— — sulphurati 427.
— — vinosus 131.
— anodinus martialis Klaprothii 333.
— — mineralis Hoffmanni 232.
— — vegetabilis 711.
— Ferri muriatici oxydati 361.
Liquor Frobenii 203.
— Hydrargyri muriatici corrosivi 361.
— — nitrici oxydati 668.
— — — oxydulati 659.
— Kali acetici 559.
— — caustici 138.
— Mindereri 689.
— Natri caustici 145.
— probatorius Hahnemanni 253.
— pyrotartaricus 475.
— Saponis stibiati 601.
— silicum 551.
— Stibii muriatici 337.
— Subacetatis plumbici 650.
— Terrae foliatae Tartari 559.
Lithion 41.
Lithium 41.
Lixivium causticum 138.
— protestaetum 138.
— Saponariorum 138.
Luft, alkalische 190.
— atmosphärische 96.
— brennbare 11.
— dephlogistisirte 6.
— entzündbare 11.
— fixe 108.
— gemeine 96.
— inflammable 11.
— mephitische 108.
— nitröse 106.
— phlogistisirte 15.
— reine 6.
— Reinigung und Verbesserung 98.
— Säure 108.
— verdorbne 15.
Luna 69.
Lunae Calx 184.
Luftgas 107.
Lythargyrum 175.

M.

Mafette atmoſphèrique 15.
Magiſterium Benzoes 482.
— Bismuthi 642.
— Marcaſitae 642.
Magneſia 153.
— äpfelſaure 616.
— halbkohlenſaure 610.
— Hydrat 154.
— kieſelſaure 616.
— kohlenſaure 609.
— luftſaure 609.
— phosphorſaure 616.
— ſalpeterſaure, waſſerleere 327.
— ſchwefelſaure 613.
— weinſteinſaure 616.
— weiſse 609.
Magneſia 153.
— aërata 609.
— alba 609.
— carbonica 609.
— muriatica 327.
— Salis amari 610.
— ſulphurica 613.
— uſta 153.
— vitriariorum 162.
Magneſit 610.
Magneſium 42.
— Oxyd 153.
Magneſium 47.
Magnium 42.
Malachit 635.
Malaggawein, künſtlicher 236.
Mandelſeife 600.
Mangan 47.
— Hyperoxyd 162.
— Oxydul, kohlenſaures 629.
— — oxalſaures 629.
— — phosphorſaures 629.
— — ſalzſaures 334.
— — ſchwefelſaures 629.
— Sauerſtoffſalze 629.
Manganeſium 47.
— oxydatum nativum 162.
Manganum 47.
— carbonicum oxydulatum 629.
Manganum hyperoxydatum 162.
Manganum ſulphuricum oxydulatum 629.
Manna Metallorum 341.
Marcaſita 61.
Marcaſitae Calx 173.
Margarin 496.
— Säure 496.
Markaſit 61.
Mars 44.
— ſolubilis 567.
Maſſikot 175.
Materia perlata 170.
Medicinalſeife, reine 597.
Meerſalz 317.
— Erde 153.
— Säure 239.
Mekonſäure 488.
Melinum 51.
Mennige 176.
Mercurius 66.
— acetatus 666.
— cinereus Blackii 178.
— cosmeticus 363.
— dulcis 341.
— nitroſus 657.
— phosphoratus 665.
— praecipitatus albus 363.
— — niger Saunderi 178.
— — Moscati 178.
— — per ſe 181.
— — ruber 180.
— ſolubilis 178.
— — Hahnemanni 661.
— ſublimatus corroſivus 348.
— Vitae 339.
— vivus 66.
Metall-Blauſäuren 290.
— Knallſäuren 266.
— leicht flüſſiges 63.
— Safran 167, 416.
— Oxyd-Pflaſter 657.
— — Seifen 557.

Mineral-Alkali 576.
— — ätzendes 145.
— — phosphorſaures 587.
— Blau 685.
— Geiſt 108.
— Grün 635.
— Kermes 395, 397.
— Waſſer von Eger 81.
— — — Fachingen 82.
— — — Geilnau 82.
— — — Marienbad 81.
— — — Selters 81.
— Wäſſer 81.
— — Prüfung u. Unterſuchung. 89.
Minium 176.
Miſchung, kaltmachende 89.
Miſchungsgewicht 2.
Mitisgrün 641.
Mittelſalze 530.
Mixtura ſulphurico-acida 230.
Mohn-Baſe 500.
— Säure 488.
Morphin 500.
— eſſigſaures 692.
Morphium 500.
— aceticum 692.
Mohr, mineraliſcher 419.
Mortificatio Mercurii 68.
Moſtgas 108.
Muriatiſche Erde 610.
Muride 25.
Murine 25.
Muſivgold. 304.
Myricin 496.

N.

Naphtha Aceti 707.
— muriatica 303.
— nitrica 698.
— Vitrioli 208.
Narkotin 506.
Natrium 41.
— Goldchlorid 355.
— Platinchlorid 357.
Natron 145.
— Alaun 619.
— boraxſaures 590.
— borſaures 590.
— eſſigſaures 593.
— harzſaures 595.
— Hydrat 145.
— Kali, weinſteinſaures 563.
— kieſelſaures 593.
— kohlenſaures 576.
— — baſiſch 576.
— — doppelt 576, 579.
— — dreiviertel 576.
— — halb 576.
— — neutrales 576, 579.
— — rohes 577.
— — vollkommen geſättigtes 579.
— — zweifach 579.
Natron kohlenſäuerliches 579.
— — trocknes 578.
— — verwittertes 578.
— margarin- und oleinſaures 595.
— Metall 41.
— phosphorſaures 587.
— ſaures 589.
— pyrophosphorſaures 589.
— ſalpeterſaures 575.
— ſalzſaures 317.
— ſchwefelſaures 583.
— — ſaures 586.
— Seife 595.
— Weinſtein 563.
Natronium 41.
Natrum 145.
— aceticum 593.
— ammoniato-phosphoricum 589.
— boracicum 590.
— carbonicum 579.
— — acidulum 579.
— — perfecte ſaturatum 579.
— ſub-carbonicum 576.
— — ſiccum 578.
— cauſticum 145.
— hydratum 145.
— muriaticum 317.

Natrum nitricum 575.
— phosphoricum 587.
— pyrophosphoricum 589.
— sulphuricum 583.
— — acidum 586.
— — crystallisatum 585.
— — dilapsum 585.
Nerventinktur, Bestuscheff's 333.
Neutralsalze 530.
Nicotin 527.
Nitras ammonicus 678.
— — cum Oxydo hydrargyroso 661.
— argenticus 671.
— baryticus 602.
— bismuthicus 642.
— cupricus 634.
Nitras hydrargyricus 668.
— hydrargyrosus 557.
— kalicus 531.
— natricus 575.
— plumbicus 644.
— strychnicus 694.
Nitrogène 15.
Nitrogenium 15.
Nitrum 531.
— Argenti 671.
— crudum 531.
— cubicum 575.
— depuratum 532.
— flammans 678.
— purum crystallisatum 532.
— — fusum 532.
Nix Antimonii 60, 167.

O.

Oel - Gas 202.
— geschwefeltes 429.
— Säure 496.
— Seife 595.
Offa Helmontii 679.
Olein 496.
— Säure 496.
Oleum animale foetidum 688.
— Antimonii 335.
— Cornu Cervi 688.
— Ferri per deliquium 330.
— Lini sulphuratum 430.
— Mercurii 670.
— Succini 441.
— Tartari per deliquium 540.
— Vitrioli 118.
Operment 418.
Opian 506.
Opiumsäure 488.
Opodeldoc 600.
— flüssiges 692.
Oxalium 554.
Oxal - Aether 706.
— Säure 432.
Oxamid 689.
Oxydation 10.
Oxyd 10.
Oxyde 10, 78.
— basische 10.
— metallischer Stoffe 137.
— nicht metallischer Stoffe 78.
Oxydul 10.
Oxydum argenticum 184.
— auricum 185.
— bismuthicum 173.
— cupricum 166.
— ferricum 159
— ferrosum 156.
— hydrargyricum 180.
— — cum Chloreto Ammonii 363.
— hydrargyrosum 178.
— plumbicum 175.
— stannicum 166.
— stannosum 166.
— zincicum 163.
Oxygène 6.
Oxygenium 6.
Oxysulphuretum Stibii 416.

P.

Panacea anglica 153.
— mercurialis 341.
Panchymagogum minerale 341.
Papaverin 500.
Pariſerblau 295.
Pektiſche Säure 489.
Percuſſionspulver 548.
Perlſalz 537.
Perſulphuretum Stibii 407.
Pflanzen - Gallerte 489.
— Laugenſalz, ätzendes 137.
— — luftvolles 536.
— Mohr 262.
— Princip, zuſammenziehendes 483.
Phosgenſäure 299.
Phosphas hydrargyroſus 665.
— natricus 587.
Phosphor 33.
— Brandt'ſcher 33.
— Canton's 388.
— engliſcher 33.
— Homberg's 327.
— Kunkel'ſcher 33.
— Säure 125.
— — reine flüſſige concentrirte 127.
Phosphorus 33.
Picrotoxin 527.
Platin 75.
— Chlorid 357.
— Chlorür 357.
— Kohle 187.
— Mohr 187.
— Oxyd 187.
— Pillen. Doebereiner's 77.
— Salmiak 75, 361.
— Sauerſtoffſalze 677.
— Schwamm 76.
— Schwarz 187.
— Suboxydul 187.
Platina 75.
Platinatrum 187.
Platinum 75.
Platinum oxydatum 187.
Plumbi Cinis 66, 175.
Plumbum 65.
— aceticum 647.
— — depuratum 648.
— carbonicum 645.
— hyperoxydatum 177.
— hyperoxydulatum 176.
— nitricum 644.
— oleacicum et margaricum 652.
— oxydatum 174.
— — citrinum 175.
— — nitricum 644.
— phosphoricum 647.
Plutonium 41.
Pomade, haarſchwärzende 675.
Pompholix 163.
Potaſche, calcinirte 141.
— gereinigte 141, 537.
— rohe 141.
Potaſchenkali 536.
— kohlenſaures 141.
Potaſſa pura 138.
Potaſſium 590.
Pounxa 590.
Potio Riveri 616.
Preuſsiſche Säure 268.
Principium adſtringens 483.
— dulce Oleorum 496.
Probeflüſſigkeit, Hahnemanns 253.
Pruſſire 262.
Pulvis Algarothi 339.
— anglicus 339.
— Carthuſianorum 397.
— hypnoticus Krielii 419.
— narcoticus Krielii 419.
Pulver, engliſches 339
— Kriel's narkotiſches 419.
Pyrelain 455.
Pyrophor, Homberg's 619.
Pyrretrin 455.
Pyrulmin 455.

Q.

Queckſilber 66.
— auflösliches, Hahnemann's 661.
— Auflöſung, oxydulirte ſalpeterſaure 659.
Queckſilber, blauſaures 287.
— Bromid 376.
— Bromür 376.
— Chlorid 348.
— Chlorür 341.

Queckfilber - Jodid 374.
— Jodür 374.
— Mohr 419.
— — durch Schmelzen bereitet 420.
— Oel 670.
— Oxyd - Ammoniak, falpeterfaures 668.
— — effigfaures 671.
— — knallfaures 671.
— — phosphorfaures 670.
— — rothes 180.
— — falpeterfaures 668.
— — fchwarzes 178.
— — fchwefelfaures 669.
— Oxyde 178.
— Oxydul 178.
— — Ammoniak, falpeterfaures 661.
— — effigfaures 666.
Queckfilber-Oxydul, olein-margarinfaures 667.
— — phosphorfaures 665.
— — falpeterfaures 657.
— — falzfaures 341.
— Präcipitat, rother 180.
— — weifser 363.
— Salpeter, ätzender 668.
— falzfaures, ätzendes 341.
— — mildes 348.
— Seife 667.
— Sublimat, ätzender 348.
— verfüfstes 341.
— Vitriol, ätzender 669.
— — milder 665.
Quellwaffer 79.
Quininum fulphuricum 694.

R.

Radikal der Blaufäure 262.
— Effig 443, 450.
Raufchgelb 418.
Realgar 418.
Reducirfluſs 535.
Regenwaffer 79.
Regulus Antimonii 58.
— — martialis 59.
Refina Cupri 334.
— Guajaci 493.
— Jalappae 493.
Refinae 492.
Retinfäuren 492.
Revivificatio Mercurii 68.
Rhabarberin 527.
Rhomboidal - Salpeter 575.
Ricinfeife 597.
Riech - Mittel, effigfaures 454.
— Salz 455.
Roh - Eifen 45.
— Kupfer 56.
— Schwefel 30.
Rofettenkupfer 56.
Roft 46.
Roth, englifches 120.
Rum 218.

S.

Sabadillin 523.
Saccharum Saturni 647.
Säure, antimonige 170.
— arfenige 173.
— chlorige 547.
— cyanige 264.
— effige 444.
— hydrothionige 257.
— kohlige 432.
— pektifche 489.
Säure, preufsifche 268.
— falpetrige 106.
— falzige 239.
— feptifche 100.
— fchweflige 116.
— unterphosphorige 133.
— unterfchweflige 117.
— zootifche 268.
Säuerlinge 80.
Saidfchützer Salz 613.

Sal Acetofellae 554.
— Ammoniacum 357.
— — fixum 325.
— anglicum 619.
— amarum 613.
— Auri philofophicum 550.
— catharticum 613.
— commune 317.
— — depuratum 317.
— culinare 317.
— digeftivum Sylvii 315.
— ebfomenfe 613.
— effentiale Tartari 463.
— — Urinae fufibile 589.
— febrifugum Sylvii 315.
— Lixivii fanguinis 292.
— marinum 317.
— microcosmicum 589.
— mirabile Glauberi 583.
— — perlatum 587.
— polychreftum Glaferi 548.
— Saidfchützenfe 613.
— Sapientiae 361.
— fedativum Hombergi 134.
— Seidlitzenfe 613.
— Seignettae 563.
— Sodae 576.
— Succini 439.
— Tartari 536, 538.
— volatile Cornu Cervi 679.
Salicin 527.
Salmiak 357.
— Blumen, eifenhaltige 361.
— Braunfchweiger 360.
— fixer 325.
— Geift, ätzender 190.
Salpeter 531.
— Aether 698.
— — Weingeift 704.
— flammender 678.
— Gas 106.
— Geift 100.
— — Glauber's rauchender 101.
— — verfüfster 704.
— geläuterter 532.
— gereinigter 532.
— kubifcher 575.
— Naphtha 698.
— — Weingeift. 704.
— Pflanzungen 531.
— prismatifcher 531.
— roher 531.
— Säure 100.
Salpeter - Säure, concentrirte rauchende 102.
— — — reine 103.
— — gelbe oder rothe rauchende 106.
— Spiritus 101.
— Stoff 15.
— — Gas 15.
— vom erften Anfchufs 531.
— Waffer 101.
Salpetrige Säure 106.
Salz - Aether, leichter 303.
— — fchwerer 300.
— — Weingeift 302.
— abführendes 613.
— Bafen 10.
— — organifche 500.
— — vegetabilifche 238.
— ebfomer 613.
— englifches. 613.
— Geift, Glauber's rauchender 239.
— — verfüfster 302.
— Naphta, leichte 303.
— — fchwere 300.
— Oel 300.
— Säure 239.
— — concentrirtefte 245.
— — dephlogiftifirte 20.
— — geruchlofe 244.
— — Hyperoxydul 20.
— — oxydirte 20.
— — oxygenirte 20.
— — rauchende 245.
— — verfüfste 303.
— — vollkommene 20.
— Saidfchützer 613.
— Seidlitzer 613.
— der Weisheit 361.
Salze, bafifche 530.
— mit Bafis überfättigte 530.
— phosgenfaure 299.
— faure 530.
Salzige Säure 239.
Sanguinarin 527.
Sapo Aceti 448.
— acidus 499.
— antimonialis 600.
— Cacao 597.
— domefticus 597.
— guajacinus 575.
— jalappinus 600.
— medicatus 595.
— natrinus 595.

Sapo oleaceus 595.
— ſtibiatus 600.
— Sulphuris 377.
Saturnus 65.
Sauerbrunnen 80.
— von Bilin 82.
Sauer-Klee-Säure 432.
— — Salz 554.
— Stoff 6.
— — Aether 212.
— — Baſen 529.
— — Gas 6.
— — Säuren 10, 529.
— — Salze 10, 529.
Scheele'ſches Grün 639.
— Süſs 496.
Scheidewaſſer 100.
— doppeltes 102.
— einfaches 102.
Scherbenkobald 63.
Schieferweiſs 646.
Schieſspulver 535.
Schmiedeeiſen 45.
Schwämme, gebrannte 261.
Schwarzkupfer 56.
Schwefel 30.
— Aether 203.
— — Weingeiſt 232.
— Alkohol 310.
— Ammonium, erſtes 424.
— — zweites 425.
— Antimon 395.
— — drittes 395, 407.
— — erſtes 395.
— — gefälltes 395, 397.
— — geſchmolznes oder ſchwarzes 395.
— — pomeranzenfarbnes 407.
— — zweites 395, 407.
— Arſenik 417.
— — gelbes 418.
— — hellgelbes 418.
— — rothes 418.
— — ſchwarzes 418.
— Balſam 429.
— — einfacher 429.
Schwefel-Balſam, fetter 429.
— Balſame, ätheriſche 430.
— Baryum 391.
— — in Maximum 391.
— Blauſäure 284.
— Blei 418.
— Blumen 31.
— — gewaſchene 31.
— Cadmium 394.
— Calcium 388.
— — antimonſchwefeliges 415.
— — zweites 391.
— Chyazikſäure, Porret's 284.
— Cyan 284.
— — Eiſen 286.
— — Kalium 285.
— Eiſen 391.
— — anderthalb 391, 393.
— — einfach 391.
— — ein achtel 391, 393.
— — halb 391, 393.
— — zweifach 391.
— gefällter 386.
— Geiſt, Beguin's rauchender 425.
— — flüchtiger 116.
— — — Beguin's 425.
— gereinigter 31.
— Gold 424.
— Kali 377.
— Kalium 377.
— — antimonigſchwefeliges 413.
— — drittes 380.
— — erſtes 378.
— — fünftes 381.
— — officinelles 382.
— — ſechſtes 381.
— — ſiebentes 381.
— — viertes 380.
— — zweites 379.
— Kalk 388.
— Kohlen-Stoff 310.
— — Waſſerſtoff 429.
— Kupfer, doppelt 394.
— — einfach 394.
— Leber 377.

Schwefel-Leber, flüchtige 425.
— — Luft 251.
— — — Waſſer 253.
— — Säure 257.
— — Zeuger 257.
— Luft, ſtinkende 251.
— Magneſium 391.
— Mangan 393.
— Metalle 376.
— Milch 386.
— Natrium 388.
— — antimonſchwefeliges 410, 414.
— Niederſchlag 386.
— Oel 118.
— Platin 424.
— Queckſilber 419.
— — rothes 419.
— — ſchwarzes 419.
— Rubin 430.
— Säure 118.
— — engliſche 120.
— — Hydrat 123.
— — rauchende 120.
— — verdünnte 124.
— Salze 377.
— Seiſe 377.
— Silber 424.
— Spieſsglanz 395.
— — Kalk 415.
— Stinkharz, Westrumb's 429.
— ſublimirter 31.
— Wäſſer 80.
— Waſſer von Achen 82.
— — Stoff 251.
— — — Ammoniak 427.
— — — Säure 251.
— — — Waſſer 253.
— Weinſäure 211. 229.
— Wismuth 417.
— Zink 394.
— Zinn, doppelt 394.
— — einfach 394.
Schweflige Säure 116.
Schweinfurter-Grün 641.
Schweiſsen 46.
Schwererde 147.
Schwererde-Metall 41.
— ſalzſaure 319.
Schwerſpath 604.
Sedativſalz 134.
Seidlitzer Salz 613.
Seife, durchſichtige 600.
— mediciniſche 595.
— ſpaniſche 597.
— venetiſche 597.
Seifen-Balſam 500.
— Säure 499.
— Säuren 496.
— Siederlauge 138.
— Spiritus 600.
— — Döbereiner's flüchtiger 691.
Seignetteſalz 561.
Selenit 607.
Selenites 607.
Selterwaſſer, künſtliches 583.
Senfſäure 488.
Septiſche Säure 100.
Sesquichloretum Ferri 330.
Sesquijodetum Ferri 373.
Silber 69.
— Chlorid 341.
— Glätte 175.
— Hyperoxyd 185.
— Kalk 184.
— Knallſäure 266.
— Oxyd 184.
— — ameiſenſaures 677.
— — Ammoniak, ſalpeterſaures 675.
— — eſſigſaures 677.
— — knallſaures 677.
— — kohlenſaures 675.
— — phosphorſaures 676.
— — pyrophosphorſaures 677.
— — ſalpeterſaures 671.
— — ſchwefelſaures 675.
— Salpeter 671.
— ſalzſaures 341.
— Vitriol 675.
Silicia 136.
Silicium 38.
Slivovitza 218.
Smilacin 527.
Soda 576.
— ätzende 145.
— alikantiſche 576.
— Salz 576.
— ſpaniſche 576.
— Waſſer 583.

Soda alicantina 576.
— cruda 576.
— hyspanica 576.
— pura 145.
Sodium 41.
Sol 73.
Solanin 527.
Sonne der Metalle 73.
Spannung des Wasserdampfes 85.
Spathum ponderosum 604.
Spiauter 48.
Spiersäure 457.
Spiesglas 58.
Spiesglanz 58.
— Asche 167, 397.
— Auflösung, salzsaure 336.
— Butter 335.
— Glas 167.
— Kalk 167.
— — weisser oder schweisstreibender 170.
— König 58.
— Leber 417.
— Mohr, mercurialischer 423.
— Oel 335.
— Oxyd, salzsaures 335.
— — weisses 170.
— Oxydul 167.
— — braunrothes 416.
— Safran 167, 416.
— Schwefel, goldfarbener 407.
— — rother 397.
— Seife 600.
— — flüssige 601.
— Weinstein 569.
— Zinnober 338.
Spiritus 214
— Aceti dulcis 711.
— acetico - aethereus 711.
— Cornu Cervi 682, 685.
— — — rectificatus 685.
— — — succinatus. 687.
— Formicarum 439.
— formicico-aethereus 706.
— fumans Libavii 334.
— hydriodico - aethereus 310.
Spiritus hydrobromico - aethereus 309.
— hydrochlorico - aethereus 307.
— Mindereri 689.
— muriarico - aethereus 302.
— Nitri 100.
— — dulcis 704.
— — fumans Glauberi 101.
— nitrico - aethereus 704.
— pyro - aceticus 454.
— Salis Ammoniaci caustícus 190.
— — — aquosus 685.
— — — cum Calce viva par. 190.
— — — vinosus 231.
— — dulcis 302.
— — fumans Glauberi 239.
— sulphurico - acidus 230.
— — aethereus 232.
— — — ferruginosus 333.
— — — martialis 333.
— — — martialis Klaprothii 333.
— Sulphuris fumans Beguini 425.
— — per campanam 116.
— — volatilis Beguini 425.
— Tartari 475.
— Urinae 679.
— Vini 214.
— — alcoholisatus 219.
— — rectificatissimus 218.
— — rectificatus 218.
— — simplex 219.
— — tartarisatus 215.
— Vitrioli 124.
Spongiae ustae 266.
Sprudelwasser, Karlsbader 81.
Stabeisen 45.
Stahl - Kugeln 568.
— Wässer 80.

Stahl - Wein 629.
— — Stein 567.
Stanni Cinis 54.
Stanniol 54.
Stannum 53.
— oxydatum 166.
— oxydulatum 166.
Stearin 496.
— Säure 496.
Stein - Alkali 41.
— Salz 317.
Stibium 58.
— muriaticum 335.
— oxydatum 167.
— — album 179, 554.
— — luteo - album 167.
— oxydulatum fuscum 416.
— ſulphuratum 395.
Stick - Gas 15.
— Luft 15.
— Stoff 15.
— — Gas 15.
— — Kohle 258.
— — Oxydgas 106.
— — Oxydulgas 107.
— — Säure 100.
Stoff, ſäurezeugender 6.
— waſſerzeugender 11.
Stoffe, metalliſche 39.
— nicht metalliſche 6.
Strontia 42
Strontianerde 42.
Strontium 42.
Strychnin 508.
— ſalpeterſaures 693.
— — ſaures 694.
Strychnium 508.
— nitricum 693.
Sub - bichloretum Ferri 330.
Sub - carbonas natricus 576.
Sublimatum Ferri 331.
Subnitras bismuthicus 641.
Succinas ammonicus 687.
Succinſäure 439.
Süſs, Scheele'ſches 496.
Sulfo - cyanide 286.
Sulphas aluminico - ammonicus 617.
— — kalicus 617.
— — natricus 619.
— aluminicus 616.
Sulphas argenticus 675.
— baryticus 604.
— cinchonicus 697.
— cupricus 635.
— ferrico - kalicus 625.
— ferricus 625.
— ferroſus 622.
— hydrargyricus 669.
— kalicus 548.
— kinicus 694.
— natricus 583.
— tri - hydrargyricus 670.
— zincicus 630.
Sulphide 32, 376.
Sulphüre 32, 376.
Sulphur 30.
— auratum Antimonii 407.
— — liquidum 601.
— — tertiae praecipitationis 407.
— carbonatum 310.
— depuratum 31.
— praecipitatum 386.
— ſtibiatum aurantiacum 407.
— — rubrum 397.
— ſublimatum 31.
Sulphureta 32, 377.
Sulphuretum Ammonii 424.
— — cum Sulphureto Hydrogenii 427.
— Argenti 424.
— Arſenici 417.
— Auri 424.
— Bismuthi 417.
— Calcii 388, 390.
— — cum Sulphate calcico 389.
— Hydrargyri 419.
— Hydrogenii 251.
— — carbonati 429.
— Kalii 377.
— Platini 424.
— Plumbi 418.
— Stibii 395.
— — aurantiacum 407.
— — auratum 409.
— — nigrum ſ. fuſum 395.

Sulphuretum Stibii praecipitatum 395, 397.
Superoxyd 10.
Superoxydum manganicum 162.
— plumbicum 176.
— plumbosum 177.
Supersulphuretum Calcii 389.

T.

Taffia 218.
Talcia 153.
Talcium 42.
Talg-Natronseife 597.
— Säure 496.
Talkerde 153.
— salzsaure 327.
— kohlensaure 609.
Tannin 483.
Tartarus 560.
— albus 560.
— ammoniatus 565.
— boraxatus 591.
— chalybeatus 567.
— crudus 560.
— depuratus 560.
— emeticus 569.
— ferratus 567.
— ferruginosus 567.
— martiatus 563.
— ruber 560.
— solubilis 561.
— — ammonicalis 565.
— stibiatus 569.
— tartarisatus 561.
— vitriolatus 548.
— — acidus 550.
Tartras ammonicus 565.
— ferricus 567.
— kalico-natricus 563.
— kalicus 561.
— stibicus 569.
Tension des Wasserdampfes 85.
Terra argillacea 155.
— foliata Tartari 557.
— — — crystallisabilis 593.
— — — crystallisata 593
— muriatica 153, 610.
— ponderosa 147.
— — salita 319.
Thonerde 155.
— Metall 43.
— salzsaure 328.
— schwefelsaure 616.
Tinkal 590.
Tinctura Acetatis Ferri 624.
— Antimonii acris 231.
— — Jacobi 601.
— aurea de Lamotte 333.
— Auri 354.
— Ferri acetici aetherea 627.
— — pomata 629.
— Jodii 228.
— kalina 231.
— Martis adstringens 624.
— nervina Bestuscheffii 333.
— Salis Tartari 231.
Traubensäure 474.
Tronasalz 582.
Tropfen, Hoffmanns schmerzstillende 232.
Turpeth, mineralischer 670.
Turpethum minerale 670.

U.

Unguentum plumbicum 652.
Unter-Kohlensäure 432.
— phosphorige Säure 133.
Unter-Phosphorsäure 127.
— Schwefelsäure 117.
— schweflige Säure 117.

V.

Varec 576.
Venus 55.
Veratrin 523.
Verbrennen 10.
Verhältnisszahlen 2.
Verzinnen 57.

Vinum antimoniatum 574.
— Antimonii Huxhami 574.
— chalybeatum 629.
— ferruginosum s. martiatum 629.
— stibiatum 574.
— ustum 214.
Violin 523.
Viride Aeris crystallisatum 639.
Vitriol-Aether 203.
— blauer 635.
— cyprischer 635.
— Geist 118, 124.
— Naphtha 203.
— Oel 118.
Vitriol-Oel, nicht rauchendes 120.
— — Nordhäuser 120.
— Säure 118.
— Salz, narcotisches 134.
— weisser 630.
— — calcinirter 632.
Vitriolum album 630.
— caeruleum 635.
— Cupri 635.
— de Cypro 635.
— Martis 622.
— Veneris 635.
Vitrum Antimonii 167.
Vogelbeersäure 457.

W.

Wachsbougies 652.
Wässer, wohlriechende 234.
Wallrathseife 497.
Wasser 79.
— Base 11.
— destillirtes 84.
— mit fixer Luft geschwängertes 110.
— gemeines 79.
— Glas 551.
— kohlensaures 110.
— kohlenstoffsaures 110.
— der Landseen und Teiche 80.
— luftsaures 110.
— reines 83.
— Säure 6.
— Silber 66.
— Stoff 11.
— — Eisencyanid 292.
— — Eisencyanür, Berzelius's 289.
— — Gas 11.
— — Oxyd 78.
— — Schwefel 257.
— süsses 79.
Wein-Brandtwein 218.
— Geist 214, 218.
— — alkoholisirter 219.
— — einfacher 220.
— — Firnisse 233.
— — höchst rectificirter 218.
Wein-Geist rectificirter 218.
— Limonade, schäumende 463.
— Naphtha 711.
— Salz 560.
— Säure 463.
— — flüchtige 443.
— Schwefelsäure 229.
— Stein 560.
— — auflöslicher 561.
— — — ammoniakalischer 565.
— — Erde, geblätterte 557.
— — — — krystallisirte 593.
— — Flüssigkeit, brenzliche 475.
— — Geist 475.
— — gereinigter 560.
— — Kohle 475.
— — Krystalle 560.
— — Rahm 560.
— — — auflöslicher 591.
— — roher 560.
— — rother 560.
— — Salz 536.
— — — wesentliches 463.
— — Salze 560.
— — Säure 463.

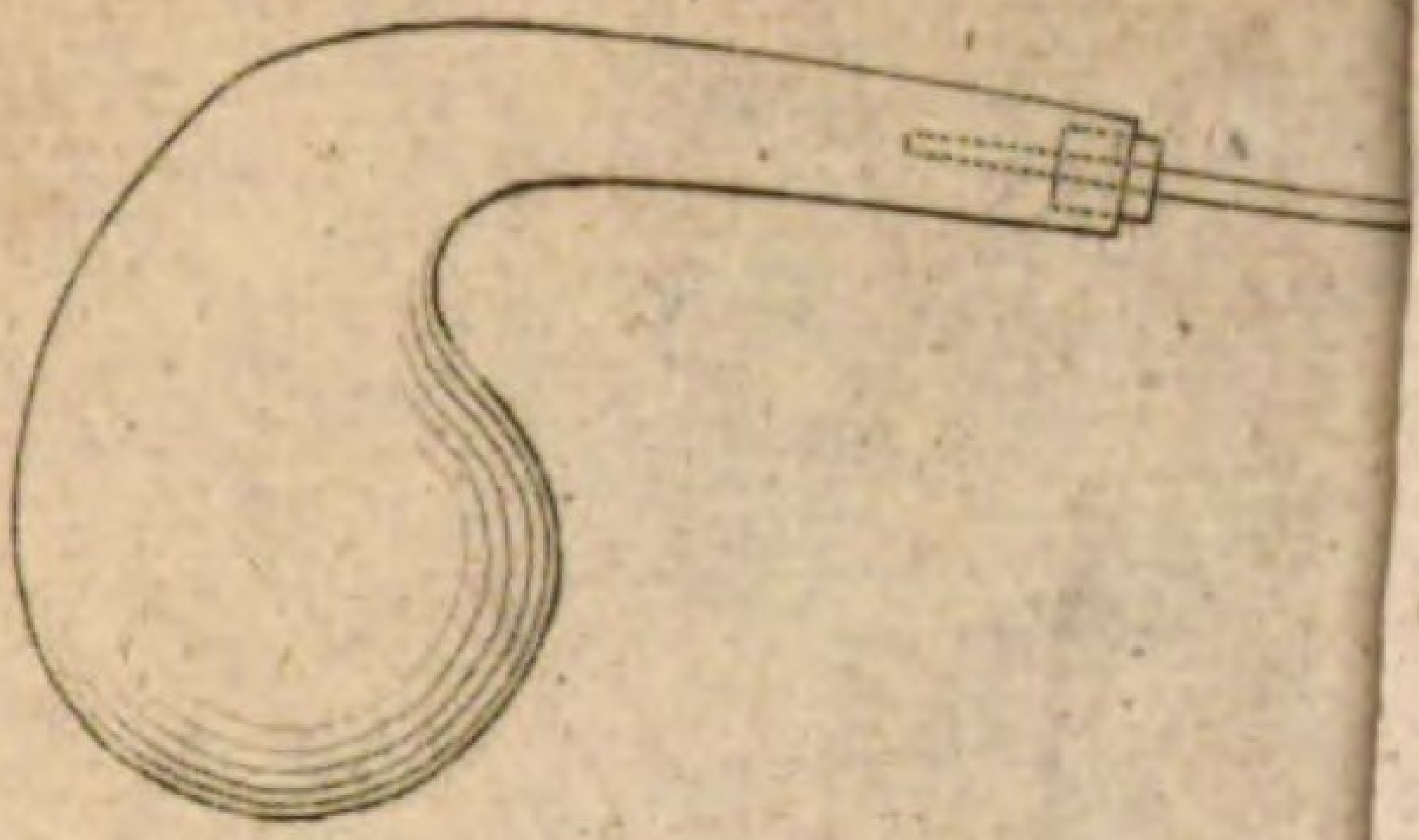
Wein-Stein-Säure brenzliche 473, 475.
— — Selenit 470.
— — tartarisirter 571.
— — vitriolisirter 548.
— — — saurer 550.
— — weisser 560.
Weine, künstliche 235.
Weiss-Bleierz 645.
— Feuer-Pulver, indianisches 418, 535.
— Gold 75.
Wiener-Grün 641.
Wismuth 61.
— Asche 62.
Wismuth-Blumen 62.
— Butter 480.
— Chlorid 3.
— Kalk 173.
— Oxyd 173.
— — kohlensaures 644.
— — salpetersaures, basisches 642.
— — neutrales 642.
— — niedergeschlagenes 642.
— Salpeter 642.
— Weiss 642.
Wundersalz 583.

X.

Xanthogensäure 313.

Z.

Zinci Calx 163.
— Flores 163.
Zincum 48.
— aceticum 633.
— carbonicum oxydatum 630.
— oleacicum 634.
— orientale 49.
— oxydatum 163.
— sulphuricum 630.
Zink 48.
— Blumen 50, 163.
— Carbonat 630.
— chinesisches 49.
— Kalk 163.
— ostindisches 49.
— Oxyd 163.
— — essigsaures 633.
— — kohlensaures 630.
— — oleinsaures 634.
— — schwefelsaures 630.
Zink-Oxyd, schwefelsaures basischo 633.
— Pflaster 657.
— salzsaures 334.
— Seife 657.
— Vitriol 630.
Zinn 53.
— Asche 54.
— Oxyd 166.
— — Hydrat 166.
— Oxydul 166.
— Salmiak 361.
— Sauerstoffsalze 634.
Zinnober 410.
— künstlicher praeparirter 420.
Zootische Säure 268.
Zuckersäure 432.
Zünd-Hölzchen 548.
— Pulver 548.





Geiger's Aetherb.
zu S.207.

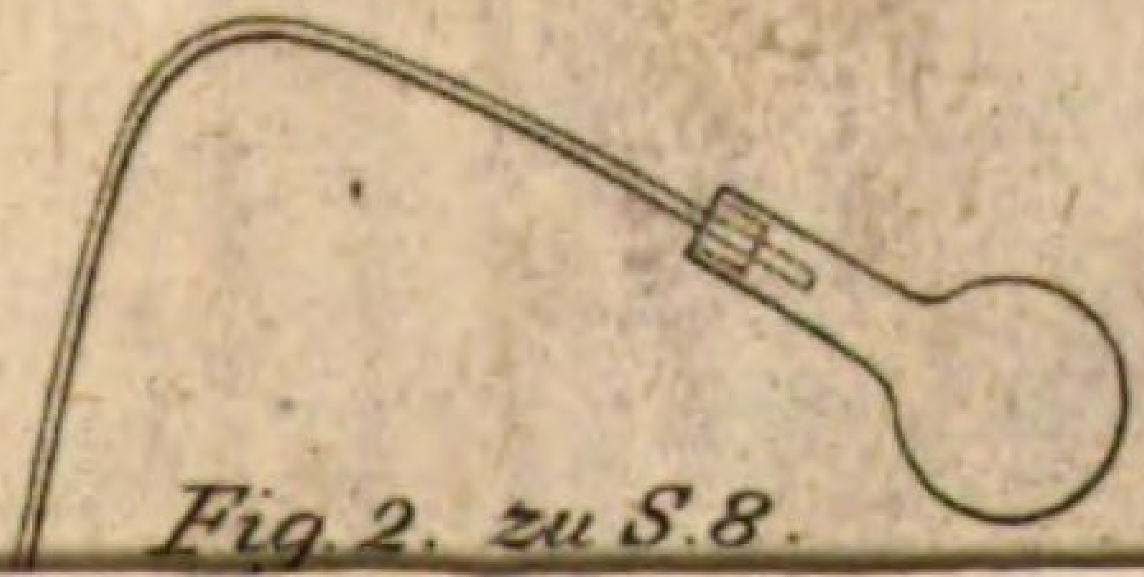


Fig. 2. zu S. 8.

Buchbindere
CHR. SCHW
Münc

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Bucholz, Christian Friedrich, / Döbereiner, Johann Wolfgang, / Döbereiner, Johann Wolfgang,

Theorie und Praxis der pharmaceutisch-chemischen Arbeiten

Leipzig u.a. 1831

M.med. 254 h
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10286266-2